

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

JEAN WEILL-RAYNAL

- 1^{re} THÈSE. — ORTHOQUINONES ANTHRACÉNIQUES : ÉTUDE DE LA
DIPHÉNYL-9,10 ANTHRAQUINONE-1,2.
2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 5 mai 1953 devant la Commission d'Examen :

MM. Ch. PRÉVOST,	<i>Président.</i>
AMIEL,	} <i>Examineurs.</i>
NORMANT,	

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

1954



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552217_0013

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

JEAN WEILL-RAYNAL

- 1^{re} THÈSE. — ORTHOQUINONES ANTHRACÉNIQUES : ÉTUDE DE LA
DIPHÉNYL-9,10 ANTHRAQUINONE-4,2.
2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 5 mai 1953 devant la Commission d'Examen :

MM. Ch. PRÉVOST,	<i>Président.</i>
AMIEL,	} <i>Examineurs.</i>
NORMANT,	

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

—
1954

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen. M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

G. JULIA.. . . .	T	Anal. supérieure et Algèbre supérieure.	Mlle COUSIN.. . . .	T	Biologie animale (P. C. B.).
A. DENJOY. . . .	T	Théorie des fonctions.	CHRÉTIEN.	T	Chimie Minérale.
L. LUTAUD. . . .	T	Géographie physique et géologie dynamique.	P. DRACH.	T	Zoologie.
E. DARMOIS. . . .	T	Enseignement de physique.	KASTLER.	T	Physique.
Robert LÉVY. . . .	T	Physiologie comparée.	CHATELET.	T	Arithmétique et théorie des nombres.
FOCH.	T	Mécanique physique et expérimentale.	EPHRUSSI.	T	Génétique.
PAUTHENIER. . . .	T	Électrotechnique générale.	WURMSER.	T	Biologie physico-chimique.
DE BROGLIE. . . .	T	Théories physiques.	BAUER.	T	Chimie-Physique.
JOB.	T	Chimie générale.	RIVIÈRE.		Géologie (P. C. B.).
PRENANT.	T	Anatomie et Histologie comparées.	GAUTHIERET. . . .	T	Biologie végétale (P. C. B.).
COMBES.	T	Physiologie végétale.	LUCAS.	T	Physique.
GARNIER.	T	Géométrie supérieure.	A. THOMAS.	T	Evolution des êtres organisés.
PÉRÈS.	T	Mécanique des fluides et applications.	ARNULF.		Optique appliquée.
LAUGIER.	T	Physiologie générale.	MAX MORAND. . . .		Physique.
TOUSSAINT. . . .	T	Technique aéronautique.	SOLEILLET.		Physique.
M. CURIE.	T	Physique (P. C. B.).	FORTIER.	T	Mécanique expérimentale des fluides.
G. RIBAUD.	T	Hautes températures.	DANJON.	T	Astronomie.
CHAZY.	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.	FROMAGEOT.	T	Chimie biologique.
GROZE.	T	Physique théorique et physique céleste.	LAPORTE.	T	Physique générale et radio-activité.
DUPONT.	T	Théories chimiques.	JANET.	T	Mathématiques générales.
VALIRON.	T	Calcul différentiel et calcul intégral.	PETIT.	T	Biologie maritime.
BARRABÉ.	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	QUENEY.	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
G. DARMOIS. . . .	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	GALLIEN.		Biologie animale (P. C. B.).
Jacques BOURCART. .	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	EICHHORN.		Biologie végétale (P. C. B.).
AUBEL.		Chimie biologique.	DE CUGNAC.		Biologie végétale (P. C. B.).
M ^{me} JOLIOT-CURIE. .	T	Physique générale et Radioactivité.	Mlle CAUCHOIS. . . .	T	Chimie-Physique.
PLANTEFOL.	T	Botanique.	THELLIER.		Physique du globe.
CABANNES.	T	Recherches physiques.	AUDUBERT.		Electrochimie.
GRASSÉ.	T	Évolution des êtres organisés.	L'HÉRITIER.		Génétique.
PRÉVOST.	T	Chimie organique.	GRIVET.	T	Radio électricité.
BOULIGAND.	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	PONCIN.		Mécanique des fluides.
CHAUDRON.	T	Chimie appliquée.	THIRY.	T	Mécanique appliquée.
WYART.	T	Minéralogie.	DUBREIL.		Mathématiques générales.
TEISSIER.	T	Zoologie.	QUELET.		Chimie (P. C. B.).
MANGENOT.	T	Biologie végétale.	CAGNIARD.		Géophysique appliquée.
P. AUGER.	T	Physique quantique et relativité.	CHAMPETIER.		Chimie appliquée.
MONNIER.		Physiologie générale.	CUVILLIER.		Géologie structurale et géologie appliquée.
PIVETEAU.	T	Géologie.	JUNG.	T	Pétrographie.
ROCARD.	T	Physique.	TRILLAT.		Physique (P. C. B.).
H. CARTAN.	T	Mathématiques (É. N. supérieure).	WIEMANN.		Chimie (P. C. B.).
SCHAEFFER.	T	Physiologie des fonctions.	JACQUINOT.	T	Physique (P. C. B.).
LAFFITTE.	T	Chimie générale.	VASSY.		Physique de l'atmosphère.
FAVARD.	T	Mécanique générale.	DESTOUCHES. . . .		Théories physiques.
COULOMB.	T	Physique du globe.	M. PRUVOST.	T	Géologie.
			AMIEL.		Chimie (P. C. B.).
			HOCART.		Minéralogie.
			MACHEBŒUF.		Microbiologie.
			J.-P. MATHIEU. . . .		Physique (P. C. B.).
			COUTEAUX.		Biologie animale (P. C. B.).
			MAY.		Biologie animale (P. C. B.).
			CHOQUET.		Calcul différentiel.
			FELDMANN.		Biologie (P. C. B.).
			GUINIER.		Physiologie (P. C. B.).
			JOST.		Biologie (P. C. B.).

Secrétaire. Ch. MONIER.



A MON MAÎTRE,

Monsieur le Professeur CHARLES DUFRAISSE

MEMBRE DE L'INSTITUT.

En témoignage de ma profonde et respectueuse gratitude.

A MES PARENTS

A MA FEMME

INTRODUCTION

Alors que les travaux sur les méso-anthraquinones (ou anthraquinones-9,10) et leurs dérivés sont très nombreux, les autres quinones anthracéniques, les ortho et para-anthraquinones pour lesquelles les carbonyles sont fixés en 1,2 ou 1,4 ont été très peu étudiées. Leurs dérivés substitués en méso par des phényles, les diphényl-9,10 anthraquinone-1,4 et diphényl-9,10 anthraquinone-1,2 nous ont paru dignes d'intérêt en raison de leur possibilité de transformation en dérivés du diphényl-9,10 anthracène. Ces deux quinones avaient été obtenues pour la première fois par Ch. DUFRAISSE et ses collaborateurs (3, 4), mais seule la première avait fait l'objet de recherches spéciales (1). Nous nous sommes attachés ici à l'étude de la seconde quinone, la diphényl-9,10 anthraquinone-1,2. En particulier nous avons voulu trouver de nouvelles préparations de celle-ci et en étudier quelques réactions caractéristiques. Le blocage des positions méso de l'anthracène par des phényles rend les réactions de cette quinone plus faciles à interpréter que dans le cas où les sommets méso ne sont pas substitués, si l'on s'en tient au fait que les réactions de l'anthraquinone-1,2 sont relativement peu connues.

Parmi les réactions qui ont retenu notre attention, signalons d'abord la réduction de la diphényl-9,10 anthraquinone-1,2 en l'anthrahydroquinone correspondante, qui s'autoxyde à l'air pour redonner la quinone initiale, avec formation d'eau oxygénée. Nous avons pu cependant caractériser cette anthrahydroquinone en préparant directement trois de ses dérivés stables : les dérivés O-diméthylé, O-diacétylé et O,2-monométhylé.

Nous avons encore étudié l'action des organo-métalliques (magnésien et lithien) dérivés du bromobenzène, sur la diphényl-9,10 anthraquinone-1,2, ainsi que l'action des acides sur les produits obtenus. Ceci nous a permis de faire un parallèle avec les phénomènes observés lors de l'action des mêmes réactifs sur la phénanthrène-quinone-9,10 : des transpositions du type pinacolique et rétopinacolique ont été constatées ; elles permettent d'aboutir au tétraphényl-1,2,9,10 anthracène. La structure de ce produit, fondamentale pour la justification de certains mécanismes proposés, a été confirmée par une synthèse à partir de composés dans lesquels la position des phényles était fixée avec certitude, synthèse qui a nécessité la préparation d'un butadiène non encore décrit, et qui a été étudié à cette occasion.

Rappelons à ce sujet que l'action des organo-métalliques n'avait pratiquement pas été étudiée sur les orthoquinones des séries benzénique et naphthalénique.

Enfin l'étude photochimique des dérivés anthracéniques obtenus au cours de ce travail a été faite en relation avec le phénomène de l'union labile de l'oxygène au carbone.

Ce travail peut être divisé en trois parties :

CHAPITRE I : Préparation et caractérisation de la diphényl-9,10 anthraquinone-1,2. Étude de l'anthrahydroquinone correspondante.

CHAPITRE II : Phénylation de la diphényl-9,10, anthraquinone-1,2. Sa transformation en tétraphényl-1,2, 9,10 anthracène.

CHAPITRE III : Le diphényl-1,2 butadiène-1,3. Synthèse du tétraphényl-1,2,9,10 anthracène.

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Organique du Collège de France, sous la haute direction de M. le Professeur Charles DUFRAISSE, Membre de l'Institut. Je profite de l'occasion, qui m'est ainsi offerte, d'exprimer à mon Maître les sentiments de gratitude et de respect que je lui porte. C'est lui qui a guidé mes premiers pas dans le domaine ardu de la Chimie Organique grâce au précieux enseignement qu'il m'a donné à l'École de Physique et de Chimie Industrielles. Au cours des années passées dans son laboratoire, il a su m'inculquer le goût de la recherche et ouvrir mon esprit à des méthodes qui débordent largement les limites de la chimie.

Je tiens également à témoigner ma profonde reconnaissance à M. André ÉTIENNE, Sous-Directeur du Laboratoire de Chimie Organique, dont la longue expérience et les affectueux conseils m'ont permis de franchir les nombreuses difficultés que j'ai rencontrées au cours de mon travail.

Enfin je désire remercier tous mes camarades de laboratoire dont l'active amitié ne m'a jamais fait défaut.

CHAPITRE I

PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DE LA DIPHÉNYL-9,10 ANTHRAQUINONE-1,2

ÉTUDE DE L'ANTHRAHYDROQUINONE CORRESPONDANTE (*)

La diphenyl-9,10 anthraquinone-1,2 (I) a été préparée pour la première fois, par Ch. DUFRAISSE et J. ROBERT (3) par action de l'acide acétique chlorhydrique, sur le mésodiquinol (VII *b*) obtenu par phénylation de la diméthylalizarone (VI *b*) au moyen du phényllithium.

Nous avons essayé, en nous inspirant des travaux de Ch. DUFRAISSE et L. VELLUZ (4) sur la diphenyl-9,10 anthraquinone-1,4 (II) de préparer notre quinone isomère (I), par phénylation directe de l'alizarone, pour éviter la méthylation, assez pénible, de celle-ci. Mais contrairement à ce que l'on aurait pu croire, par analogie, il n'a pas été possible d'effectuer cette réaction avec un rendement acceptable, par le bromure de phénylmagnésium ou par le phényllithium. Cette difficulté semble due, soit à la faible solubilité de l'alizarone dans les solvants utilisables en présence d'organométalliques, soit à la chélation de l'hydroxyle en 1 avec le carbonyle voisin. Ainsi, en chauffant l'alizarone au reflux d'une solution toluénique de bromure de phénylmagnésium, on ne peut isoler, après hydrolyse le quinol (VII *a*); toutefois on obtient, par déshydratation de celui-ci au moyen de l'acide acétique, la quinone (I), avec un rendement très faible (7 %).

Il n'a pas été possible de remédier à ces difficultés en utilisant le dérivé diacétylé de l'alizarone, la diacétoxy-1,2 anthraquinone (VI *c*); en effet, la désacétylation des acétoxyes par les organométalliques utilisés est beaucoup plus rapide que l'attaque des carbonyles en méso et le sel métallique de l'alizarone précipite dès le contact de la quinone avec la solution de bromure de phénylmagnésium ou de phényllithium.

La phénylation directe de l'alizarone étant encore plus pénible que sa méthylation, on a cherché à préparer la quinone (I) à partir du diphenyl-9,10 hydroxy-1 anthracène (V *a*), composé non encore décrit, qui a été obtenu facilement par phénylation de l'hydroxy-1 anthraquinone (III *a*): ce produit, broyé, à froid, au moyen de billes de verre, avec une solution de phényllithium, suivant la technique décrite par Ch. DUFRAISSE et A. ÉTIENNE (5) a donné le quinol attendu (IV). Par contre, le bromure de phénylmagnésium ne réagit pas à froid sur l'anthraquinone (III *a*) et ne donne, par chauffage au reflux du benzène, qu'une petite quantité de résine violette incristallisable, la majeure partie de la quinone restant inattaquée. En revanche, ce quinol (IV *a*) pu être obtenu par action du bromure de phénylmagnésium sur l'acétoxy-1 anthraquinone (III *c*): l'organométallique réagit sur les carbonyles à la manière ordinaire, et provoque en même temps la désacétylation de l'acétoxye.

Le quinol (IV *a*) est réduit par l'iodure de potassium et l'hypophosphite de sodium dans l'acide acétique, en

hydroxy-1 diphenyl-9,10 anthracène (V *a*) assez instable à l'air et s'altérant au bout de quelques jours. Ce dernier se transforme par chauffage, surtout en milieu acide, en une résine violette incristallisable. Toutefois l'action de l'anhydride acétique en présence d'acide sulfurique a permis d'obtenir, à froid, à partir de ce même anthrol, le dérivé acétylé: l'acétoxy-1 diphenyl-9,10 anthracène (V *c*).

En milieu alcalin, l'anthrol (V *a*) donne un sel métallique orangé, lequel, par action du sulfate de méthyle, conduit à l'éther méthylique, le méthoxy-1 diphenyl-9,10 anthracène (V *b*) déjà préparé par Ch. DUFRAISSE, L. VELLUZ et R. DEMUYNCK (6) à partir de la méthoxy-1 anthraquinone (III *b*).

D'un autre côté, le nitrite de sodium en milieu acide, conduit au dérivé nitrosé en 2 (IX *a*) tautomère de la monooxime-2 (IX *b*) de la quinone (I) mais cette réaction ne se fait qu'avec un rendement médiocre, à cause de la sensibilité de l'anthrol aux agents oxydants, ici l'acide nitreux. Signalons d'autre part, que cette oxime a pu être obtenue facilement par action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur la quinone (I) en présence de soude diluée. Ces deux réactions permettent donc de préciser, d'une part, que c'est le carbonyle β de la quinone (I) qui réagit avec l'hydroxylamine, et, d'autre part, que, sous l'action de l'acide nitreux, le groupement nitroso se fixe en ortho par rapport à l'hydroxyle de l'anthrol (V *a*).

Il ne semble pas que le dérivé nitrosé en 4 se soit également formé, dans la nitrosation, comme dans le cas de l'hydroxy-1 anthracène non substitué en méso (7), mais on ne peut être très affirmatif à ce sujet en raison du mauvais rendement en dérivé nitrosé en 2. Cependant, dans notre cas, la position β semble bien être la plus réactive car le chlorure de benzène-diazonium copule également en 2 sur le diphenyl-9,10 hydroxy-1 anthracène (V *a*) alors qu'il se fixe en 4 sur l'hydroxy-1 anthracène non substitué en méso, ainsi que l'a signalé SIRCAR (8). La présence des phényles en méso paraît donc rendre difficile l'attaque d'un sommet α , tant par l'acide nitreux que par les sels de diazonium, probablement par un effet d'empêchement stérique. La fixation en 2 du sel de diazonium a été vérifiée par l'identité de l'azoïque ainsi obtenu (X *a*) avec la monophénylhydrazone-2 (X *b*) de la quinone (I), qui a été préparée par action du sulfate de phénylhydrazine sur cette dernière.

Le passage de l'oxime (IX *a*) à la quinone (I) a été réalisé par deux voies différentes: la première est l'hydrolyse acide, par chauffage prolongé dans l'alcool en présence

(*) Une partie des résultats de ce chapitre a déjà été publiée dans une note à l'Académie des Sciences (2).

d'acide sulfurique, mais elle ne s'est pas faite avec un rendement convenable. Par contre, la réduction de cette oxime, au moyen d'une solution chlorhydrique de chlorure stanneux, a conduit au chlorhydrate d'amino-2 hydroxy-1 anthracène, produit très instable qui n'a pas été isolé, mais qui, oxydé directement par le chlorure ferrique, a conduit à la quinone (I).

Ces voies d'accès à la diphenyl-9,10 anthraquinone-1,2 ne sont pas avantageuses, en raison des rendements médiocres des diverses phases : celui de la nitrosation, en particulier, est franchement mauvais, surtout sur des quantités importantes de matière. Tout compte fait, la meilleure méthode de préparation de la quinone (I) est encore celle qu'avaient utilisée Ch. DUFRAISSE et J. ROBERT (3).

La méthylation de l'alizarone (VI a), obligatoire dans cette méthode, a été effectuée par action du sulfate de méthyle en présence de carbonate de sodium sec. Dans cette réaction, nous avons pu isoler à côté de la diméthylalazarone (VI b), le dérivé monométhylé en 2 (VI d). La phénylation de VI b conduit au quinol diméthoxylé (VII b) dont la déméthylation fournit la quinone (I).

D'autre part, la monométhyl-2 alizarone, ou hydroxy-1 méthoxy-2 anthraquinone (VI d), a été également phénylée, par action du phényllithium dans l'éther avec broyage au moyen de billes de verre suivant la technique déjà signalée ci-dessus. Le quinol hydroxy-1 méthoxylé-2 (VII d) ainsi obtenu, fournit lui aussi la quinone (I) par action d'une solution acétique d'acide chlorhydrique à 1 %.

En vue de caractériser l'orthoquinone (I), divers dérivés ont été préparés : monooxime-2, monophénylhydrazone-2, et mono dinitro-2,4 phénylhydrazone. De plus, la présence des deux carbonyles en ortho a permis de préparer une naphthophénazine angulaire par action de l'*o*-phénylène-diamine.

La réduction de la quinone (I) par différents agents réducteurs, conduit à l'antradiol-1,2 correspondant (VIII a), extrêmement instable, qui redonne immédiatement la quinone initiale par autoxydation à l'air. Ainsi, l'hydrogénation, en présence de nickel Raney, de solutions alcoolique et benzénique ou la réduction par le zinc dans l'acide acétique donne des liqueurs jaune-clair, fortement fluorescentes en vert, mais qui s'autoxydent rapidement à l'air avec apparition d'une coloration brune puis rouge foncé et formation de la quinone (I) en même temps que d'eau oxygénée.

Nous avons pu cependant obtenir l'antradiol (VIII a) à l'état cristallisé en effectuant la réduction par le zinc et l'acide chlorhydrique ou sulfurique dans le dioxane aqueux. Après élimination du zinc inattaqué, on obtient par refroidissement des losanges jaune-vert, probablement solvatés, dont le point de fusion est assez bas et mal défini ($F = 115-120^\circ$). Cette solvation, due peut-être à un phénomène de liaison hydrogène, serait la cause de la stabilité relative des cristaux. Une constatation semblable avait déjà été faite pour l'hydroxy-2 et le dihydroxy-2,6 diphenyl-9,10 anthracènes trouvés beaucoup plus stables, solvatés dans le dioxane, qu'à l'état désolvaté (9), et qui ont pu même être purifiés par cristallisation dans ce solvant. Dans notre cas, la stabilité du dérivé dihydroxylé en 1,2 est toutefois plus faible que celle de son isomère dihydroxylé en 2,6 car il n'a pas été possible de procéder à une purification par recristallisation dans le dioxane, sans qu'il y ait eu une autoxydation en quinone (I).

Effectuée en suspension aqueuse, la réduction alcaline de la quinone (I), par l'hydrosulfite de sodium et la soude diluée, donne le sel de sodium de ce même antradiol, très instable et qui redonne la quinone (I) par autoxydation à l'air.

Cette autoxydation à l'air des anthrahydroquinones et de leurs sels est très courante : elle a été déjà signalée en particulier pour la diphenyl-9,10 anthrahydroquinone-1,4 isomère (1).

Des dérivés stables de l'antradiol (VIII a), ont pu cependant être obtenus, directement à partir de celui-ci.

Le premier, le diméthoxy-1,2, diphenyl-9,10 anthracène (VIII b) a été préparé par méthylation rapide à l'abri de l'air du sel de sodium de l'antradiol du moyen de sulfate de méthyle. Ce dérivé diméthylé s'est trouvé identique à l'échantillon déjà préparé antérieurement par réduction du quinol correspondant (10).

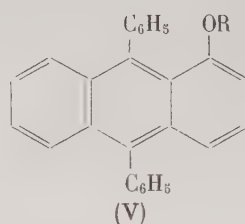
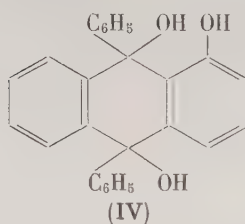
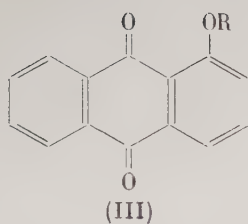
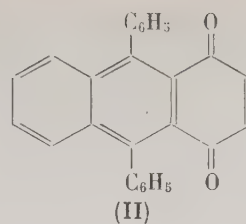
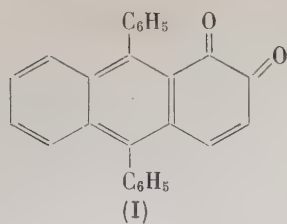
Le deuxième dérivé, le diacétoxy-1,2 diphenyl-9,10 anthracène (VIII c) a été préparé par action de l'anhydride acétique, en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique, sur l'antradiol cristallisé. Il a pu être également obtenu par réduction acétylante de cette quinone (I) au moyen du zinc et de l'anhydride acétique. L'action des alcalis sur ce diester provoque la saponification des deux acétoxyles, conduisant par réacidification à l'antradiol-1,2 (VIII a).

Si l'on traite l'antradiol cristallisé par le méthanol en présence d'acide fort, il ne subit qu'une monoéthérification en hydroxy-méthoxy-diphenylanthracène. Ce composé ayant été également préparé par réduction, au moyen du trichlorure de titane dans le méthanol, du quinol (VII d) obtenu par phénylation de l'hydroxy-1 méthoxy-2 anthraquinone, de structure bien établie (11), nous avons la preuve que le monoéther méthylque signalé ci-dessus est bien l'hydroxy-1 méthoxy-2 diphenyl-9,10 anthracène (VIII d). Le fait que seul l'hydroxyle en β ait été éthérifié par le méthanol doit sans doute être attribué à l'encombrement stérique des phényles en méso. Ce corps, est stable à l'air mais se transforme sous l'action des oxydants doux, l'acide nitreux par exemple, en la quinone (I). Enfin l'action du sulfate de méthyle sur son sel de potassium conduit au diméthoxy-1,2 diphenyl-9,10 anthracène (VIII b) déjà obtenu auparavant.

Ce dérivé monométhylé (VIII d) peut encore être obtenu par réduction de la quinone (I) dans le méthanol, par le zinc et l'acide chlorhydrique : il se forme exclusivement pour une concentration en acide de la solution supérieure à 3 %.

Avec une concentration en acide inférieure, on observe la formation simultanée d'un produit, incolore, non fluorescent en solution, isomère de l'antradiol ; il possède un hydrogène mobile (méthode de ZEREWITINOFF) et donne la même monodinitro-2,4 phénylhydrazone et la même phénazine que la quinone (I). Nous avons attribué à ce produit la structure d'une acyloïne cyclique (XI) pour les raisons suivantes. L'allure du spectre d'absorption ultraviolette de ce produit se rapproche sensiblement de celui de l'acide diphenyl-1',4' naphtyl-3 acrylique (XII) décrit par J. ROBERT (12), analogie qui implique la présence d'une double liaison conjuguée avec le carbonyle et le système diphenyl-naphthalénique. (Voir figure). D'autre part, l'action de l'anhydride acétique en présence d'acide sulfurique sur cette acyloïne (XI) fournit un dérivé anthracénique fluorescent en solution, dont la composition centésimale et l'allure du spectre d'absorption ultraviolette est celle d'un diacétoxy-diphenylanthracène. Son point de fusion indique qu'il est différent du dérivé diacétoxylé en 1,2 (VIII c), décrit plus haut et du dérivé diacétoxylé 2,3 préparé depuis (13). Par saponification, il fournit un composé incolore, ce qui permet d'écarter l'hypothèse d'un dérivé anthracénique diacétoxylé 1,4, lequel aurait du conduire par cette réaction à l'antradiol-1,4 correspondant, autoxydable spontanément en diphenyl-9,10 anthraquinone-1,4 (II) (1). On peut alors penser qu'on a affaire au diacétoxy-1,3 diphenyl-9,10 anthracène (XIV) dont la formation s'expliquerait par le mécanisme suivant : fixation de l'anhydride acétique sur le carbonyle et la double liaison conjuguée du composé (XI) (fixation qui a été observée sur les naphthoquinones α et β) (14) puis aromatisation du dérivé d'addition ainsi formé par départ d'une molécule d'acide acétique.

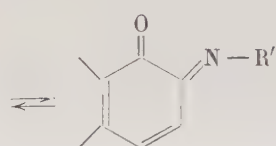
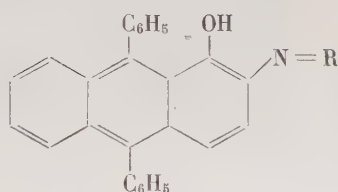
Dans la précédente publication (2), nous avons attribué à cette acyloïne cyclique (XI), la structure dicétonique XIII, isomère, par analogie avec les résultats obtenus antérieurement sur la diphenyl-9,10 anthraquinone-1,4 (1). Les résultats exposés ci-dessus nous amènent donc à rectifier la formule du composé considéré, obtenu au cours



a) R = H

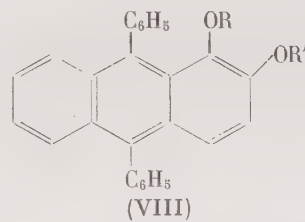
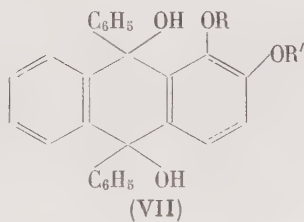
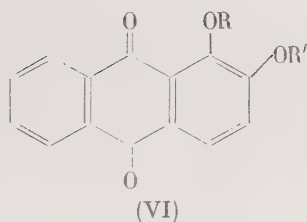
b) R = CH₃

c) R = COCH₃



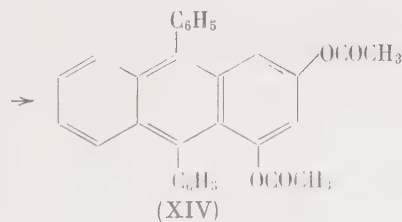
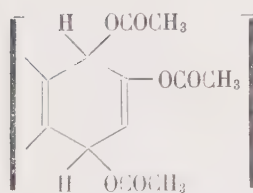
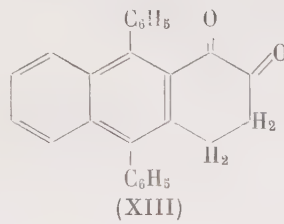
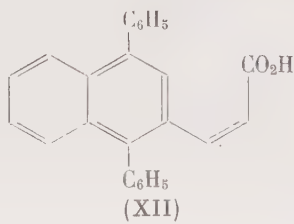
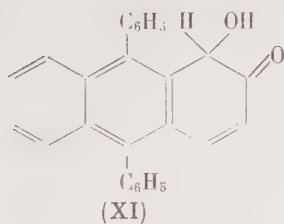
(X a) R = N - C₆H₅

(X b) R' = NH - C₆H₅

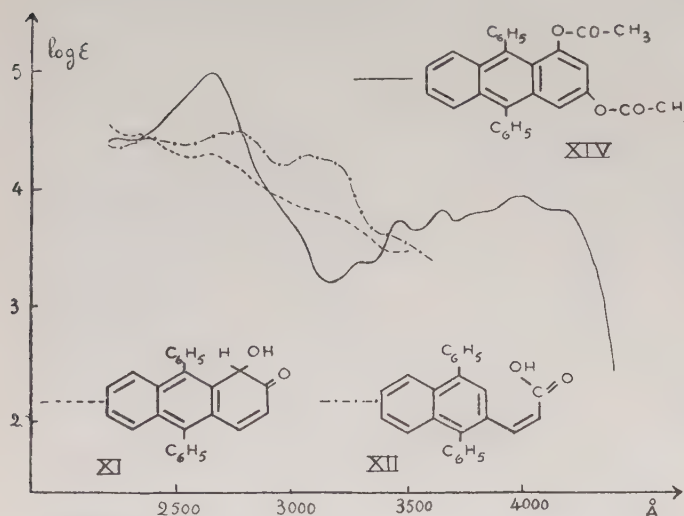


a) R = R' = H
b) R = R' = CH₃

c) R = R' = COCH₃
d) R = H; R' = CH₃



de la réduction de la quinone (I) dans le méthanol par le zinc et l'acide chlorhydrique.



Maxima :

XI : 4,46 (2 360 Å) ; 4,30 (2 660 Å).
 XII : 4,43 (2 390 Å) ; 4,48 (2 770 Å) ; 4,28 (3 070 Å) ; 3,60 (3 440 Å)
 XIV : 4,99 (2 650 Å) ; 3,36 (3 290 Å) ; 3,63 (3 460 Å) ; 3,83 (3 650 Å).
 3,95 (3 980 Å).

Spectres enregistrés en solution alcoolique avec un spectrophotomètre enregistreur « Cary ».

Enfin les dérivés anthracéniques préparés au cours de ce travail ont été étudiés du point de vue de la propriété de la photooxydation et de l'union labile de l'oxygène au carbone.

Tout d'abord il a été constaté que la quinone (I) et ses dérivés non spécifiquement anthracéniques (oxime, phénazine, phénylhydrazone) sont insensibles à l'action de la lumière.

L'hydroxy-1 diphenyl-9,10 anthracène (V a) et le dihydroxy-1,2 diphenyl-9,10 anthracène (VIII a) sont trop sensibles à l'oxygène, même en l'absence de lumière, pour que leur photooxydation ait pu être étudiée avec précision.

L'hydroxy-1 méthoxy-2 diphenyl-9,10 anthracène (VIII d), plus stable à l'autoxydation, donne un photooxyde cristallisé, mais qui se décompose brutalement à 160° sans restituer d'oxygène. Par contre, les dérivés acétylés, l'acétoxy-1 diphenyl-9,10 anthracène (V c) et le diacétoxy-1,2 diphenyl-9,10 anthracène (VIII c), donnent tous deux des photooxydes cristallisés, dont les températures de dissociation par thermolyse sont nettement inférieures à celle du photooxyde du diphenyl-9,10 anthracène, sans que cet abaissement soit aussi important que pour les dérivés méthylés correspondants. Le rendement en oxygène libéré du photooxyde de diacétoxy-1,2 diphenyl-9,10 anthracène est nettement plus élevé que celui du dérivé diméthoxylé-1,2 mais il reste cependant inférieur à celui donné par le photooxyde du diphenyl-9,10 anthracène. Les résultats comparatifs sont rassemblés dans le tableau suivant :

Photooxydes de :	Température de dissociation	Rendement en oxygène libéré	Références
Diphenyl-9,10 anthracène.	180°	93 %	(15)
Acétoxy-1 diphenyl-9,10 anthracène (V c).	160°	50 %	
Méthoxy-1 diphenyl-9,10 anthracène (V b).	150°	89 %	(6)
Diacétoxy-1-2 diphenyl-9,10 anthracène (VIII c).	135°	85 %	
Hydroxy-1 méthoxy-2 diphenyl-9,10 anthracène (VIII d).	160°	0 %	
Diméthoxy-1,2 diphenyl-9,10 anthracène (VIII b).	135-140°	30-70 %	(10)

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Acétoxy-1 anthraquinone-9,10 (III c) $C_{16}H_{10}O_4$.

Ce corps a déjà été préparé par DIMROTH (16) par chauffage de l'hydroxy-1 anthraquinone-9,10 au reflux de l'anhydride acétique pendant 6 h. La réaction n'est pas complète. Un produit plus pur a été obtenu avec un bon rendement en opérant à froid en présence d'un peu d'acide sulfurique.

1 g d'hydroxy-1 anthraquinone-9,10 (III a) ($F_{inst.} = 195-196^\circ$) est mis en suspension dans 5 cm³ d'anhydride acétique contenant 0,05 cm³ d'acide sulfurique concentré. L'anthraquinone se dissout lentement avec un léger échauffement et le dérivé acétylé cristallise au fur et à mesure de la réaction. Au bout de 10 mn, le précipité est séparé et lavé à l'acide acétique froid.

Quantité obtenue : 0,95 g (Rdt = 80 %). Aiguilles jaunes (anhydride acétique). $F_{inst.} = 185-186^\circ$. $F_{litt.}$ (16) = 176-179°.

Trihydroxy-1,9,10 diphenyl-9,10 dihydro-9,10 anthracène (IV) $C_{26}H_{20}O_3$.

1° Par phénylation de l'hydroxy-1 anthraquinone-9,10. — Dans un flacon à parois épaisses muni d'un bouchon rodé, on prépare une solution éthérée de phényllithium à partir, de 10 g de lithium, 86 cm³ (130 g) de bromobenzène et 400 cm³ d'éther. On ajoute alors 250 cm³ de benzène anhydre, 10 g d'hydroxy-1 anthraquinone et remplit le flacon jusqu'à mi-hauteur avec des billes de verre. On provoque l'attaque des réactifs insolubles en faisant tourner le flacon lentement autour de son axe à l'aide d'une machine spéciale (6) pendant 30 h. On hydrolyse sur 500 g de glace contenant 20 cm³ d'acide acétique. On sépare un léger insoluble, et la couche organique, après traitement habituel, est concentrée à faible volume. Le quinol cristallise au refroidissement. Quantité obtenue : 7,5 à 8 g (48 à 50 %). $F_{inst.} = 259-260^\circ$. Losanges incolores (benzène), solubles dans le benzène, l'éther, l'acétate d'éthyle, moins solubles dans le cyclohexane. $F_{inst.} : 264-265^\circ$ (décomp.).

Analyse :

Calculé : C % 82,08 H % 5,29
 Trouvé : 81,6 5,3.

2° Par phénylation de l'acétoxy-1 anthraquinone-9,10. — Dans une solution de bromure de phénylmagnésium, préparée à partir de 0,5 g de magnésium, 2,4 cm³ (3,5 g) de bromobenzène et 15 cm³ d'éther anhydre, on verse 40 cm³ de benzène anhydre et 0,4 g d'acétoxy-1 anthraquinone, et le tout est abandonné 3 h à la température du laboratoire. Il se forme au début un précipité qui se redissout lentement tandis que se développe dans la solution une fluorescence verte. On hydrolyse sur 100 g de glace contenant 1 cm³ d'acide acétique, et recristallise le produit obtenu dans le mélange benzène-éther. Quantité obtenue : 0,4 g. (Rdt : 70 %). $F_{inst.} = 264-265^\circ$. Pas de dépression du point de fusion par mélange avec le produit obtenu plus haut.

Hydroxy-1 diphenyl-9,10 anthracène (Va) C₂₆H₁₈O.

1 g de quinol (IV) est chauffé au reflux dans 15 cm³ d'acide acétique avec 1 g d'iodure de potassium et 1 g d'hypophosphite de sodium. Quantité obtenue : 0,6 à 0,7 g. (Rdt = 70 à 80 %).

Prismes jaune-vert. $F_{\text{inst.}} = 236^{\circ}$ (cyclohexane), solubles dans le benzène, moins solubles dans le cyclohexane et l'acide acétique, peu solubles dans l'alcool et l'éther, très solubles dans la potasse méthylique avec coloration orange. Solutions fluorescentes en vert.

Analyse :

Calculé :	C % 90,44	H % 5,23	H mob. 0,29
Trouvé :	90,2	5,4	0,22.

Méthoxy-1 diphenyl-9,10 anthracène (Vb) C₂₇H₂₀O.

0,09 g d'hydroxy-1 diphenyl-9,10 anthracène (Va) sont dissous à froid dans 1,1 cm³ d'alcool à 10 % de potasse (coloration orangé vif). On ajoute ensuite peu à peu et en agitant 0,2 cm³ de sulfate de méthyle fraîchement distillé. Après élimination par la soude aqueuse du sulfate de méthyle en excès, le produit est purifié par chromatographie sur alumine en cyclohexane; le méthoxy-1 diphenyl-9,10 anthracène est élué le premier.

Cristaux incolores à reflets bleutés; $F_{\text{inst.}} = 181-182^{\circ}$. Pas de dépression du point de fusion par mélange avec un échantillon préparé à partir de la méthoxy-1 anthraquinone. $F_{\text{inst.}}$: 181° (6) (*).

Acétoxy-1 diphenyl-9,10 anthracène (Vc) C₂₈H₂₀O₂.

On met en suspension 0,9 g d'hydroxy-1 diphenyl-9,10 anthracène (Va) dans 80 cm³ d'anhydride acétique contenant 0,1 g d'acide sulfurique concentré. L'anthrol se dissout et la solution devient vert foncé. On dilue par l'acide acétique et verse dans 200 cm³ d'eau en agitant et on abandonne une nuit. On sépare le précipité formé et le recristallise dans l'acide acétique en présence d'une petite quantité de noir CECA. Quantité obtenue : 0,5 g (Rdt = 50 %). Aiguilles incolores. $F_{\text{inst.}} = 209-210^{\circ}$ (acide acétique) solubles dans le benzène, l'acide acétique, l'acétate d'éthyle. Solutions fluorescentes en violet.

Analyse :

Calculé :	C % 86,57	H % 5,19
Trouvé :	86,4	5,3.

Photooxyde. — Il a été obtenu par irradiation prolongée (6 h) par beau temps (mars) d'une solution sulfocarbonique au 1/10000 du dérivé anthracénique. Après évaporation à sec, le photooxyde est recristallisé dans l'acétone.

Il se décompose par chauffage à 160° sous pression réduite (0,01 mm de mercure), en libérant 50 % d'oxygène et 5 % de gaz carbonique. On récupère 50 % de dérivé anthracénique dans un bon état de pureté. $F_{\text{inst.}} = 209-210^{\circ}$.

Hydroxy-1 nitroso-2 diphenyl-9,10 anthracène (IX) C₂₆H₁₇O₂N.

1° Par nitrosation de l'hydroxy-1 diphenyl-9,10 anthracène. — On met en suspension 0,08 g d'hydroxy-1 diphenyl-9,10 anthracène (Va) dans 5 cm³ d'alcool éthylique contenant 0,5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On refroidit le tout à -5° , puis on ajoute en deux ou trois fois, 0,025 g de nitrite de sodium. La solution se colore en

rouge, et il se forme un précipité brun. On précipite par l'eau et extrait au benzène. Par concentration le produit cristallise avec 1/2 molécule de solvant. Quantité obtenue : 0,02 g (Rdt = 25 %). $F_{\text{inst.}}$ (1/2 C₆H₆) = 180° . $F_{\text{inst.}}$ (désolvaté) = $245-246^{\circ}$.

2° Par oximation de la diphenyl-9,10 anthraquinone-1,2. — On met en suspension 0,35 g de diphenyl-9,10 anthraquinone-1,2 (I) dans 45 cm³ d'alcool éthylique contenant 0,1 g de chlorhydrate d'hydroxylamine. On chauffe à 50° environ et verse peu à peu en agitant 15 cm³ de soude aqueuse N/10. A la fin de l'addition, toute la quinone est passée en solution. On précipite par l'eau et extrait au benzène. Le produit cristallise par concentration avec 1/2 molécule de solvant. Quantité obtenue : 0,2 g. (Rdt = 60 %). Prismes orangé (benzène), solubles dans le benzène et l'alcool. $F_{\text{inst.}}$ (1/2 C₆H₆) = 180° . $F_{\text{inst.}}$ (désolvaté) = $245-246^{\circ}$. Pas de dépression du point de fusion par mélange avec le produit préparé plus haut.

Analyse :

Calculé :	C % 83,17	H % 4,56	N % 3,73
Trouvé :	83,2	4,8	3,5.

Hydroxy-1 phénylazo-2 diphenyl-9,10 anthracène (X) C₃₂H₂₂ON₂.

1° A partir de l'hydroxy-1 diphenyl-9,10 anthracène (Va). — On dissout 0,1 g d'hydroxy-1 diphenyl-9,10 anthracène dans 10 cm³ d'alcool éthylique contenant 0,016 g de potasse et refroidit la solution dans la glace. On prépare par ailleurs une solution de chlorure de benzène diazonium à partir de 0,5 g d'aniline, 1,6 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 0,4 g de nitrite de sodium. Après élimination de l'excès de nitrite par l'urée, on complète à 10 cm³ par addition d'eau glacée, et l'on en verse 0,7 cm³ dans la solution d'anthrol. L'azoïque précipite immédiatement en grains rouge-foncé. On dilue à 50 cm³, et sépare le précipité qu'on recristallise dans le benzène. Quantité obtenue : 0,1 g (Rdt = 80 %). $F_{\text{inst.}} = 256^{\circ}$.

2° A partir de la diphenyl-9,10 anthraquinone-1,2 (I). — On mélange 0,1 cm³ de phénylhydrazine fraîchement distillée avec 0,5 cm³ d'acide sulfurique concentré et dilue avec 1,5 cm³ d'alcool éthylique. On verse 1 cm³ de cette solution dans 8 cm³ d'alcool bouillant contenant 0,18 g de diphenyl-9,10 anthraquinone-1,2 (I). Il se développe une coloration violette. La phénylhydrazone cristallise par refroidissement. Quantité obtenue : 0,18 g (Rdt = 80 %). $F_{\text{inst.}} = 256-257^{\circ}$. On recristallise dans le benzène en présence d'un peu de noir CECA. Pas de dépression du point de fusion par mélange avec le produit préparé plus haut. Aiguilles rouge-bordeaux, $F_{\text{inst.}} = 257-258^{\circ}$ (benzène) solubles dans le benzène et l'acide acétique, peu solubles dans l'alcool et l'éther.

Analyse :

Calculé :	C % 85,30	H % 4,92	N % 6,21
Trouvé :	85,3	5,2	6,4.

Diméthoxy-1,2 anthraquinone-9,10 ou diméthylalazarone (VIb) C₁₆H₁₂O₄.

On a utilisé la méthode de PINAZZI et BAGET (10) légèrement modifiée.

Un mélange de 40 g d'alizarone, $F_{\text{inst.}} = 288-289^{\circ}$ (*) et de 240 g de carbonate de sodium préalablement séché à l'étuve, est chauffé à 150° sous vide pendant une heure : il se développe une coloration violette due à la formation du sel de sodium de l'alizarone. Après addition de 160 g de sulfate

(*) Les auteurs indiquent le point de fusion de 176° , sans doute par suite d'une erreur matérielle.

(*) L'alizarone utilisée a été fournie gracieusement par les établissements « Francolor » que nous remercions à cette occasion.

de méthyle fraîchement distillé, la pâte ainsi formée est chauffée à 165-170° pendant 5 h. Au bout de ce temps, la masse solide obtenue est broyée et mise en suspension dans 4 l de lessive de potasse à 5 %. Après essorage, le produit est purifié par des lavages à la lessive de potasse à 5 % bouillante, puis à l'alcool froid dilué jusqu'à ce que les eaux de lavage alcalines soient presque incolores (5 ou 6 lavages sont nécessaires en général). Les liqueurs alcalines des 3 derniers lavages, qui contiennent le sel de sodium de la monométhyl-2 alizarone sont conservées.

Le produit brut ainsi obtenu est recristallisé dans le toluène, en présence de 3 g de noir CECA. Quantité obtenue: 20 à 25 g (Rdt = 40 à 50 %). $F_{\text{inst.}} = 210-211^\circ$.

**Hydroxy-1 méthoxy-2
anthraquinone-9,10 (VI d) $C_{15}H_{10}O_4$.**

Les dernières liqueurs alcalines de lavage de la diméthylalizarone sont neutralisées par l'acide sulfurique. Le précipité orangé de monométhylalizarone ainsi formé est essoré, lavé à l'eau et séché sous vide. On recristallise dans l'acide acétique. Quantité obtenue: 7,5 g (Rdt = 15 %). Aiguilles orangées $F_{\text{inst.}} = 228^\circ$.

**Diméthoxy-1,2 diphényl-9,10 dihydroxy-9,10
dihydro-9,10 anthracène (VII b) $C_{28}H_{24}O_4$.**

Ce composé a été préparé suivant la technique de PINAZZI et BAGET (10).

Une solution de phényllithium, préparée à partir de 3 g de lithium, 30 g de bromobenzène et 150 cm³ d'éther, est refroidie à -5°. On y projette, par fractions de 0,05 g environ, 8 g de diméthylalizarone. Le produit se dissout immédiatement et il se développe une coloration rouge vif. L'introduction une fois terminée, on laisse revenir à la température du laboratoire, puis on chauffe 20 mn au reflux. On verse alors sur 200 g de glace en agitant. Le quinol précipité est lavé à l'eau, à l'éther de pétrole 40-50°, puis avec un peu d'éther ordinaire. Quantité obtenue: 11 g (Rdt = 90 %). $F_{\text{inst.}} = 190^\circ$.

Le produit ainsi obtenu est suffisamment pur pour pouvoir être transformé directement en diphényl-9,10 anthraquinone-1,2 (I).

**Trihydroxy-1,9,10 méthoxy-2 diphényl-9,10
dihydro-9,10 anthracène (VII d) $C_{27}H_{22}O_4$.**

Dans un flacon à parois épaisses muni d'un bouchon rôdé et rempli jusqu'à mi-hauteur de billes de verre, on verse une solution de phényllithium, préparée à partir de 1,2 g de lithium, 8 cm³ (12 g) de bromobenzène et 60 cm³ d'éther anhydre, et on ajoute ensuite 2 g de monométhyl-2 alizarone (VI d) en poudre.

On provoque l'attaque des réactifs insolubles en faisant tourner le flacon lentement autour de son axe dans une machine spéciale (voir plus haut) pendant 20 h. Au bout de ce temps, la méthylalizarone est dissoute et la solution est devenue rouge foncé. On hydrolyse sur glace en présence de 10 cm³ d'acide acétique, et recristallise le quinol précipité dans le toluène.

Quantité obtenue: 2 g (Rdt = 60 %). Bâtonnets incolores $F_{\text{inst.}} = 232-233^\circ$ (toluène), peu solubles dans le benzène, assez solubles dans le toluène chaud et l'acétate d'éthyle.

Analyse:

Calculé: C %	79,00	H %	5,40
Trouvé:	79,2		5,5.

Diphényl-9,10 anthraquinone-1,2 (I) $C_{26}H_{16}O_2$.

1° *A partir du diméthoxy-1,2 diphényl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracène (VII b)*

Nous utilisons la méthode de préparation décrite par Ch. DUFRAISSE et J. ROBERT (3).

Dans une solution d'acide chlorhydrique sec à 1 % dans l'acide acétique, on verse 18 g de quinol diméthoxylé (VII b). Il se développe une coloration rouge foncé. Par chauffage au reflux, le quinol se dissout lentement. On filtre à chaud, et, par refroidissement, la diphényl-9,10 anthraquinone-1,2 (I) cristallise. On l'essore et lave à l'alcool. Quantité obtenue: 11 g (Rdt = 75 %). $F_{\text{inst.}} = 218^\circ$. Par concentration des liqueurs-mères on obtient un deuxième jet: 2 g (Rdt = 15 %). On recristallise dans l'alcool. $F_{\text{inst.}} = 211-212^\circ$, puis $217-218^\circ$.

La même méthode, donnant le même résultat, est applicable au trihydroxy-1,9,10 méthoxy-2 diphényl-9,10 dihydro-9,10 anthracène (VII d).

Polymorphisme: Par dissolution de la quinone (I) dans l'éther et évaporation lente en cristallisateur, on peut séparer dans la partie supérieure du vase des aiguilles orangées, $F_{\text{inst.}} = 195^\circ$ qui représentent environ 20 % de la quinone mise en œuvre. Le reste est constitué par des aiguilles rouge-vif, $F_{\text{inst.}} = 216-217^\circ$. Le mélange des deux formes fond vers $211-212^\circ$ avec resolidification, puis à $217-218^\circ$. Chaque forme, redissoute dans l'éther, redonne un mélange des deux formes. Enfin, après chauffage à 200° sous vide, au cours duquel on ne constate pas de diminution de poids, les deux formes présentent le point de fusion 220° . Il ne s'agit donc pas de solvatation.

2° *A partir de l'hydroxy-1 nitroso-2 diphényl-9,10 anthracène:*

a) *Par réduction en amino-anthrol et réoxydation:* 0,02 g de dérivé nitrosé (IX) sont mis en suspension dans 5 cm³ d'une solution saturée de chlorure stanneux dans l'eau chlorhydrique à 10 %.

Par chauffage doux, le produit se dissout et il reprécipite un magma blanc de chlorhydrate d'amino-anthrol, très instable; on le sépare rapidement de la solution réductrice, on le lave à l'eau chlorhydrique 10 %, et on le traite par 5 cm³ d'une solution de chlorure ferrique 2N en présence de 10 cm³ d'alcool, en tiédissant; il se développe une coloration rouge vif. On extrait à l'éther et le résidu est recristallisé dans l'alcool. Quantité obtenue: 0,01 g (Rdt = 60 %). $F_{\text{inst.}} = 217^\circ$.

Pas de dépression du point de fusion par mélange avec le produit préparé ci-dessus.

b) *Par hydrolyse acide:* On chauffe 0,02 g de dérivé nitrosé dans 1 cm³ d'alcool contenant 0,15 cm³ d'acide sulfurique concentré. On précipite par l'eau et extrait à l'éther. Par évaporation, on obtient 0,002 à 0,003 g (5 %) de diphényl-9,10 anthraquinone-1,2 $F_{\text{inst.}} = 210^\circ$. Pas de dépression du point de fusion par mélange avec le produit préparé ci-dessus.

3° *Par phénylation directe de l'alizarone:*

Une solution de bromure de phénylmagnésium est préparée dans un ballon de 100 cm³ à partir de 1 g de magnésium, 7 g de bromobenzène et 30 cm³ d'éther anhydre. On chasse la moitié du solvant que l'on remplace par 10 cm³ de benzène anhydre.

On verse alors 0,2 g d'alizarone et une centaine de billes de verre de 4 mm de diamètre. On chauffe au reflux pendant 2 h 30 en agitant mécaniquement. Au bout de ce temps, on verse sur 100 g de glace contenant 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Le précipité est séparé et la couche organique est décantée.

On chauffe l'ensemble (précipité et solution) avec 10 cm³ d'acide acétique. On dilue avec 10 cm³ de benzène et lave à la soude diluée pour éliminer l'alizarone inattaquée. La solution benzénique est évaporée à sec et le résidu repris par du cyclohexane. Par passage de cette solution sur

une colonne d'alumine pour chromatographie, on peut séparer par élution à l'alcool de la zone d'adsorption convenable, 0,02 g de diphényl-9,10 anthraquinone-1,2. $F_{\text{inst.}} = 210^\circ$. (Rdt = 7 %). Pas de dépression du point de fusion par mélange avec le produit préparé ci-dessus.

Dinitro-2',4' phénylhydrazone $C_{32}H_{20}O_5N_4$. — 0,15 g de dinitro-2,4 phénylhydrazine sont dissous dans 3 cm³ d'alcool en présence de 0,3 cm³ d'acide sulfurique concentré. On y ajoute une solution de 0,1 g de diphényl-9,10 anthraquinone-1,2 (I) dans 3 cm³ d'alcool bouillant. La phénylhydrazone précipitée est lavée à l'alcool. Aiguilles rouge-foncé, $F_{\text{inst.}} = 270-271^\circ$ (acide acétique). Quantité obtenue : 0,15 g (Rendement quantitatif).

Analyse :

Calculé :	C % 71,40	H % 3,72	N % 10,36
Trouvé :	71,2	4,0	10,5.

(Diphényl-1',4' naphtho-2',3')-1,2 phénazine $C_{32}H_{20}N_2$. — 0,3 g de diphényl-9,10 anthraquinone-1,2 (I) et 0,12 g d'orthophénylènediamine sont dissous dans 25 cm³ d'acide acétique bouillant : la phénazine cristallise par refroidissement. Le produit est solvato par 1/2 molécule d'acide acétique qui peut être chassée par chauffage à 150° sous vide. Quantité obtenue : 0,35 g (Rdt = 90 %). Prismes jaune clair (acide acétique). $F_{\text{inst.}} (1/2 CH_3CO_2H) = 193-195^\circ$. $F_{\text{inst.}} (\text{désolvato}) = 265-266^\circ$.

Analyse :

Calculé :	C % 88,86	H % 4,66	N % 6,47
Trouvé :	88,8	4,7	6,4.

Dihydroxy-1,2 diphényl-9,10 anthracène (VIII a) $C_{26}H_{18}O_2$

Ce dérivé extrêmement instable en solution, s'autoxyde à l'air pour redonner la quinone (I) avec formation d'eau oxygénée. Il peut être obtenu facilement par hydrogénation catalytique de la quinone (I) en présence de nickel Raney de la manière suivante :

0,36 g de quinone (I) sont dissous dans 15 cm³ de benzène anhydre en présence de 0,3 g de nickel Raney. Après fixation de la quantité théorique d'hydrogène la solution est devenue jaune clair avec une intense fluorescence verte. Le nickel est filtré rapidement et, par agitation à l'air, la solution devient brune en deux ou trois minutes, sans doute par formation intermédiaire de quinhydrone, puis rouge brique, tandis que la fluorescence disparaît. L'eau oxygénée est extraite de la solution benzénique par trois lavages avec 10 cm³ d'eau. On ajoute 5 cm³ d'une solution N d'iode de potassium à la solution aqueuse : il se développe une coloration brune d'iode que l'on titre par une solution N/10 de thiosulfate de sodium. Rendement en eau oxygénée : 60 %.

La solution benzénique est évaporée à sec et le résidu recristallisé dans l'acide acétique. On obtient la quinone (I) $F_{\text{inst.}} = 218^\circ$. Pas de dépression du point de fusion par mélange avec un échantillon de quinone (I) authentique.

D'autre part le dihydroxy-1,2 diphényl-9,10 anthracène (VIII a) a été obtenu à l'état cristallisé, solvato dans le dioxane, en opérant de la façon suivante :

Dans un mélange de 0,1 g de zinc en poudre, 0,01 g d'acide sulfurique concentré et 2 cm³ de dioxane dilué de son volume d'eau on introduit peu à peu, en tiédissant, 0,1 g de diphényl-9,10 anthraquinone-1,2 (I). La solution devient jaune clair. On la sépare par centrifugation du zinc inattaqué et l'anthrahydroquinone cristallise par refroidissement en losanges jaune-vert. Elle est séparée rapidement et séchée sous vide. Ce produit est assez peu stable et n'a pu être analysé.

Dérivé diacétylé : diacétoxy-1,2 diphényl-9,10 anthracène (VIII c) $C_{30}H_{22}O_4$.

1° Par acétylation de l'anthrahydroquinone-1,2 (VIII a). —

L'hydroquinone-1,2 (VIII a) préparée comme ci-dessus est mélangée avec 2 cm³ d'anhydride acétique et 0,01 g d'acide sulfurique concentré. Il se développe une coloration violette et l'hydroquinone se dissout rapidement. On dilue la solution par l'acide acétique et précipite par l'eau. On extrait à l'éther. Après évaporation, le résidu est recristallisé dans l'acide acétique. Quantité obtenue : 0,05 g (Rdt = 45 %). $F_{\text{inst.}} = 196^\circ$.

2° Par réduction acétylante de l'anthraquinone (I). — Dans un mélange de 1,5 g de zinc, 2 g d'acétate de sodium et 30 cm³ d'anhydride acétique bouillant, agité mécaniquement, on envoie, par petites fractions, une solution de 1 g de diphényl-9,10 anthraquinone-1,2 (I) dans 10 cm³ d'acide acétique chaud. Après chaque addition, la solution d'anhydride acétique se colore en vert-foncé puis s'éclaircit rapidement. Quand l'introduction est terminée, on maintient l'agitation et l'ébullition pendant 20 mn. L'anhydride acétique est alors hydrolysé avec précautions par addition de 6 cm³ d'eau. La solution, filtrée rapidement à chaud, est recueillie dans l'eau froide. Le précipité vert clair ainsi formé est séparé et recristallisé dans le benzène. Quantité obtenue : 0,85 g (Rdt = 70 %). Prismes vert clair (acide acétique). $F_{\text{inst.}} (1/2 C_6H_6) = 180^\circ$. $F_{\text{inst.}} (\text{désolvato}) = 196^\circ$. Pas de dépression du point de fusion par mélange avec le produit préparé par la méthode précédente.

Corps soluble dans le benzène, l'acide acétique, l'acétate d'éthyle dont les solutions sont fluorescentes en violet.

Analyse :

Calculé :	C % 80,69	H % 4,96
Trouvé :	80,7	5,1

Saponification. — 0,025 g de dérivé diacétoxylé (VIII c) sont dissous dans 1 cm³ d'alcool méthylique. Après addition de 2 cm³ d'alcool méthylique à 10 % de potasse, la solution passe du jaune clair au jaune vif puis au brun. On ajoute de l'acide acétique, dilue d'eau et extrait à l'éther le précipité. Par recristallisation dans l'alcool on obtient la diphényl-9,10 anthraquinone-1,2 $F_{\text{inst.}} = 195^\circ$. Pas de dépression du point de fusion du mélange avec un échantillon authentique de diphényl-9,10 anthraquinone-1,2. D'autre part l'identité avec cette anthraquinone a été confirmée par passage à la forme $F_{\text{inst.}} = 220^\circ$ (par chauffage à 200° sous vide) et par la formation de la phénazine.

Photooxyde. — Il a été obtenu par une irradiation de 4 h d'une solution sulfocarbonique au 1/1000°. On le recristallise dans l'acétate d'éthyle.

Il se décompose à 155° sous pression réduite (0,01 mm de mercure) en libérant 85 % d'oxygène et 1 % de gaz carbonique. On récupère 70 % de dérivé anthracénique dans un bon état de pureté. $F_{\text{inst.}} = 196^\circ$.

Dérivé monométhylé en 2 : hydroxy-1 méthoxy-2 diphényl-9,10 anthracène (VIII d) $C_{27}H_{20}O_2$.

1° Par réduction méthylante de l'anthraquinone (I). — 0,1 g de diphényl-9,10 anthraquinone-1,2 (I) sont chauffés dans 7 cm³ d'alcool méthylique contenant 3 % d'acide chlorhydrique concentré en présence de 0,05 g de zinc en poudre. La solution devient jaune-clair avec une intense fluorescence verte. On sépare le zinc, dilue avec de l'éther, lave à l'eau et concentre à sec. Le résidu est cristallisé dans le cyclohexane. Quantité obtenue = 0,07 g (Rdt = 70 %). $F_{\text{inst.}} = 177-178^\circ$.

2° Par réduction du trihydroxy-1,9,10 méthoxy-2 diphényl-9,10 dihydro-9,10 anthracène (VII d). — 0,5 g du quinol (VII d) sont mélangés avec 15 cm³ d'alcool méthylique et 5 cm³ de solution de trichlorure de titane N. L'anthrol précipite immédiatement. Après lavage à l'eau et à l'alcool méthylique, on recristallise dans le cyclohexane en présence de noir CECA. Quantité obtenue : 0,33 g (75 %). $F_{\text{inst.}} = 177-178^\circ$. Pas de dépression du point de fusion par mélange avec l'échantillon préparé comme ci-dessus.

3° Par méthylation de l'anthrahydroquinone (VIII a). — On prépare l'anthrahydroquinone cristallisée, comme il est indiqué plus haut, à partir de 0,1 g de quinone (I). On la dissout dans 2 cm³ d'alcool méthylique à 2 % d'acide chlorhydrique concentré en chauffant à 70° au bain-marie, pendant 20 mn. Après extraction à l'éther et évaporation, le résidu est recristallisé dans le cyclohexane. $F_{inst.} = 176^\circ$. Pas de dépression du point de fusion par mélange avec le produit préparé comme ci-dessus. Prismes jaune-vert (cyclohexane) $F_{inst.} = 177-178^\circ$, solubles dans le benzène, le cyclohexane, peu solubles dans l'alcool, solubles avec coloration rouge dans la potasse méthylique. Solutions fluorescentes en vert.

Analyse :

Calculé :	C % 86,14	H % 5,35	H mob. 0,26
Trouvé :	85,9	5,4	0,27.

Photooxyde. — L'hydroxy-1 méthoxy-2 diphenyl-9,10 anthracène (VIII d) se résinifie à la lumière en solution sulfo-carbonique. Le photooxyde a été obtenu par irradiation pendant une heure d'une solution à 1/1 000 dans l'éther anhydre. Après évaporation à sec, le photooxyde est recristallisé dans l'acétate d'éthyle.

Il se décompose brusquement à 160° sous pression réduite (0,01 mm de mercure), sans libérer d'oxygène mais en donnant 2 % de gaz carbonique. Le produit est totalement résinifié.

Dérivé diméthylé : Diméthoxy-1,2 diphenyl-9,10 anthracène VIIIb C₂₈H₂₂O₂. — Ce composé a déjà été préparé par PINAZZI et BAGET (10) par réduction du diméthoxy-1,2 diphenyl-9,10 dihydro-9,10 dihydro-9,10 anthracène (VIIb). Il a été obtenu par deux autres voies.

1° Par réduction méthyliante de la diphenyl-9,10 anthraquinone-1,2 (I). — 0,04 g de diphenyl-9,10 anthraquinone-1,2 (I) sont agités avec une solution alcaline d'hydrosulfite de sodium. La quinone se dissout peu à peu et il se forme un précipité rouge-foncé du sel sodique de l'anthrahydroquinone (VIII a), que l'on sépare rapidement et agite avec 1 cm³ de sulfate de méthyle fraîchement distillé, pendant 10 mn, en présence de petites billes de verre. Au bout de ce temps, on détruit l'excès de sulfate de méthyle par 5 cm³ d'alcool à 2 % de potasse et extrait le produit à l'éther. On le purifie ensuite par chromatographie sur alumine en cyclohexane. Quantité obtenue : 0,018 g (Rdt = 40 %). $F_{inst.} = 169-170^\circ$. Pas de dépression du point de fusion par mélange avec le produit préparé par réduction du diméthoxy-1,2 diphenyl-9,10 dihydro-9,10 dihydro-9,10 anthracène (III).

2° Par méthylation de l'hydroxy-1 méthoxy-2 diphenyl-9,10 anthracène (VIII d). — 0,05 g d'hydroxy-1 méthoxy-2 diphenyl-9,10 anthracène sont mélangés avec 1 cm³ d'alcool méthylique à 10 % de potasse. La solution, colorée en rouge, est traitée par 0,2 cm³ de sulfate de méthyle fraîchement distillé. On précipite par l'eau et extrait à l'éther. Il cristallise par évaporation des prismes jaune-vert qu'on lave à l'alcool. Quantité obtenue : 0,025 g (Rdt = 50 %) $F_{inst.} = 169-170^\circ$. Pas de dépression du point de fusion par mélange avec un échantillon authentique.

Hydroxy-1 céto-2 diphenyl-9,10 dihydro-1,2 anthracène (XI) C₂₆H₁₈O₂.

0,2 g de diphenyl-9,10 anthraquinone-1,2 (I) sont chauffés avec précaution dans 20 cm³ d'alcool méthylique à 2 % d'acide chlorhydrique en présence de 0,1 g de zinc en poudre jusqu'à décoloration totale de la solution. On précipite par l'eau et extrait à l'éther que l'on évapore à sec. On recristallise le résidu dans le mélange benzène-alcool. Quantité obtenue : 0,1 g (Rdt = 50 %). Prismes incolores (benzène-alcool) très solubles dans le benzène, peu solubles dans l'alcool et le cyclohexane. $F_{inst.} = 297-300^\circ$ (décomp. à partir de 260°).

Spectre d'absorption U.-V. enregistré en solution M/10 000 dans l'alcool au spectrophotomètre enregistreur « Cary ».

Analyse :

Calculé :	C % 86,16	H % 5,00	H mob. 0,27
Trouvé :	86,0	4,9	0,24.

Diacétoxy-1,3 diphenyl-9,10 anthracène (XIV) C₃₀H₂₂O₄.

0,1 g du dérivé XI sont mis en suspension dans 8 cm³ d'anhydride acétique contenant 0,05 cm³ d'acide sulfurique concentré. Le produit se dissout et la solution prend une coloration bleu foncé. On précipite par l'eau et extrait à l'éther que l'on évapore à sec. On recristallise dans l'acide acétique. Quantité obtenue : 0,06 g (Rdt = 60 %). $F_{inst.} = 235^\circ$. Prismes jaune-clair (acide acétique). Solution fluorescente en violet. $F_{inst.} = 237-238^\circ$. Spectre U.-V. en solution dans l'alcool enregistré au spectrophotomètre enregistreur « Cary ».

Analyse :

Calculé :	C % 80,69	H % 4,96
Trouvé :	80,7	5,1.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) G. BICHET, *Ann. Chim.*, 1952, (12) 7, 236.
- (2) A. ETIENNE et J. WEILL-RAYNAL, *C. R.*, 1951, 233, 313.
- (3) Ch. DUFRAISSE et J. ROBERT, *C. R.*, 1950, 231, 197.
- (4) Ch. DUFRAISSE, L. VELLUZ et M^{me} L. VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.* 1947, 1037.
- (5) Ch. DUFRAISSE et A. ETIENNE, *Bull. Soc. Chim.* 1947, 1042.
- (6) Ch. DUFRAISSE, L. VELLUZ et R. DEMUYNCK, *C. R.*, 1942, 215, 111.
- (7) H. DIENEL, *Ber.*, 1906, 39, 926.
- (8) AC. SIRCAR, *J. Chem. Soc.* 1916, 109, 775.
- (9) A. ETIENNE, J. G. LEPELEY et R. HEYMÈS, *Bull. Soc. Chim.* 1949, (5), 16, 835.
- (10) Ch. DUFRAISSE, Ch. PINAZZI et J. BAGET, *C. R.* 1943 217, 377.
- (11) H. DECKER et E. LAUBE, *Ber.*, 1906, 39, 112.
- (12) J. ROBERT, *Ann. Chim.* 1952, (12), 7, 772.
- (13) Travaux non publiés du Laboratoire.
- (14) J. THIELE et E. WINTER, *Lieb. Ann.*, 1900, 311, 345.
- (15) Ch. DUFRAISSE et A. ETIENNE, *C. R.*, 1935, 201, 283 ; Ch. DUFRAISSE et J. LE BRAS, *Bull. Soc. Chim.* 1937, 349.
- (16) O. DIMROTH, O. FRIEDEMANN et H. KAMMERER, *Ber.*, 1920, 53, 481.

CHAPITRE II

PHÉNYLATION DE LA DIPHÉNYL-9,10 ANTHRAQUINONE-1,2 SA TRANSFORMATION EN TÉTRAPHÉNYL-1,2,9,10 ANTHRACÈNE

L'action des organométalliques sur les orthoquinones a été peu étudiée. Mis à part le cas de la phénanthrène-quinone dont nous parlerons plus loin, la littérature ne mentionne qu'une publication de FRANSSEN (1), relative à la naphthoquinone-1,2.

Avec les paraquinones, les travaux sont beaucoup moins restreints. D'après les résultats obtenus, en particulier, par L. I. SMITH, H. M. CRAWFORD et leurs collaborateurs, sur les benzoquinones et les naphthoquinones-1,4 (2, 3, 4, 5, 6, 7) et par A. ÉTIENNE et R. HEYMÈS sur la diphényl-9,10 anthraquinone-1,4 (8), les organométalliques peuvent réagir à la fois par addition normale (addition 1,2) sur les carbonyles et par addition de Kohler (addition 1,4) sur les carbonyles et les doubles liaisons conjuguées.

Si l'on admet que ces deux types de réactions peuvent avoir lieu dans le cas des orthoquinones, l'action du bromure de phénylmagnésium ou du phényllithium sur la diphényl-9,10 anthraquinone-1,2 (I) pourra s'effectuer de plusieurs manières :

a) Une addition normale sur les deux carbonyles permettra d'aboutir au dihydroxy-1,2 tétraphényl-1,2,9,10 dihydro-1,2 anthracène (II).

b) Une addition de Kohler sur le carbonyle en 2 et la double liaison conjuguée 3,4 conduira à l'énolate (III) ; une réaction normale sur le carbonyle en 1 devrait donner après hydrolyse, le dihydroxy-1,2 tétraphényl-1,4,9,10 dihydro-1,4 anthracène, susceptible d'exister sous la forme énolique (IV a) ou sous la forme cétonique (IV b).

c) A partir de l'énolate (III), on peut envisager une addition de Kohler sur le carbonyle en 1 et la double liaison conjuguée 2-3 qui donnera après hydrolyse, le dihydroxy-1,2 tétraphényl-3,4,9,10 dihydro-3,4 anthracène (V a) qui peut se présenter également sous les formes cétoniques (V b) et (V c).

Bien que ces trois mécanismes soient possibles, les réactions effectuées avec le produit de phénylation de la diphényl-9,10 anthraquinone-1,2 ne s'accordent entre elles que si l'on admet que celui-ci est le diquinol (II) provenant de l'addition normale du bromure de phénylmagnésium ou du phényllithium sur les deux carbonyles de l'anthraquinone (I). Ces réactions ont déjà été signalées dans une note à l'Académie des Sciences (9). Nous en donnons ci-dessous un compte rendu plus détaillé en y ajoutant quelques faits inédits.

La phénylation de la diphényl-9,10 anthraquinone-1,2 (I), effectuée au moyen d'une solution de bromure de phénylmagnésium séparée du métal inattaqué donne un composé incolore possédant deux hydrogènes mobiles (méthode de Zerewitinoff) que l'on suppose être le quinol (II). Si la réaction de phénylation est effectuée en

présence du magnésium inattaqué, on isole un deuxième produit, de point de fusion différent, mais possédant les mêmes propriétés chimiques que le composé signalé ci-dessus et qui pourrait être son isomère stéréochimique.

L'action du phényllithium conduit aussi à ces deux mêmes composés suivant que le métal a été ou non séparé de la solution d'organométallique.

Le quinol (II) résiste aux agents de réduction habituels des quinols : trichlorure de titane, iodure de potassium acétique, acide iodhydrique aqueux, zinc et acide acétique. Par contre, traité par les acides forts en milieu acétique ou alcoolique, par l'oxychlorure de phosphore, ou encore par le chlorure d'acétyle, il se transforme facilement en un produit jaune-pâle, dont la composition centésimale correspond à la perte d'une molécule d'eau. Ce produit de déshydratation résiste aux réactifs habituels des carbonyles (hydroxylamine, dinitro-2,4 phénylhydrazine), n'est pas énolisable par les alcalis et ne présente pas d'hydrogène mobile. Divers agents réducteurs tels que l'hydrogène en présence de nickel Raney, le zinc amalgamé dans l'acide acétique chlorhydrique, l'hydrure de bore et de potassium, ont laissé le produit inattaqué.

Par contre, l'action de l'hydrure de lithium et d'aluminium l'a transformé, avec fixation d'une molécule d'hydrogène, en un composé incolore, comportant un hydrogène mobile. Ce dernier se déshydrate par chauffage, soit dans l'acide acétique additionné d'acide sulfurique, soit avec le bisulfate de potassium, en un hydrocarbure anthracénique : le tétraphényl-1,2,9,10 anthracène (VI) dont la synthèse effectuée par une voie toute différente ne laisse aucun doute sur sa constitution. Cette partie du travail fera l'objet du chapitre III.

En admettant que le produit de phénylation soit le quinol (II), nous pouvons expliquer les résultats obtenus de la manière suivante. Sous l'action des acides forts, ce quinol subirait une transposition du type pinacolique par formation intermédiaire d'un ion carbénium (VIII a) se réarrangeant en VIII b avec migration d'un phényle, pour donner finalement, par élimination d'un proton, une cétone (IX), comportant deux phényles géminés : le céto-1 tétraphényl-2,2,9,10 dihydro-1,2 anthracène.

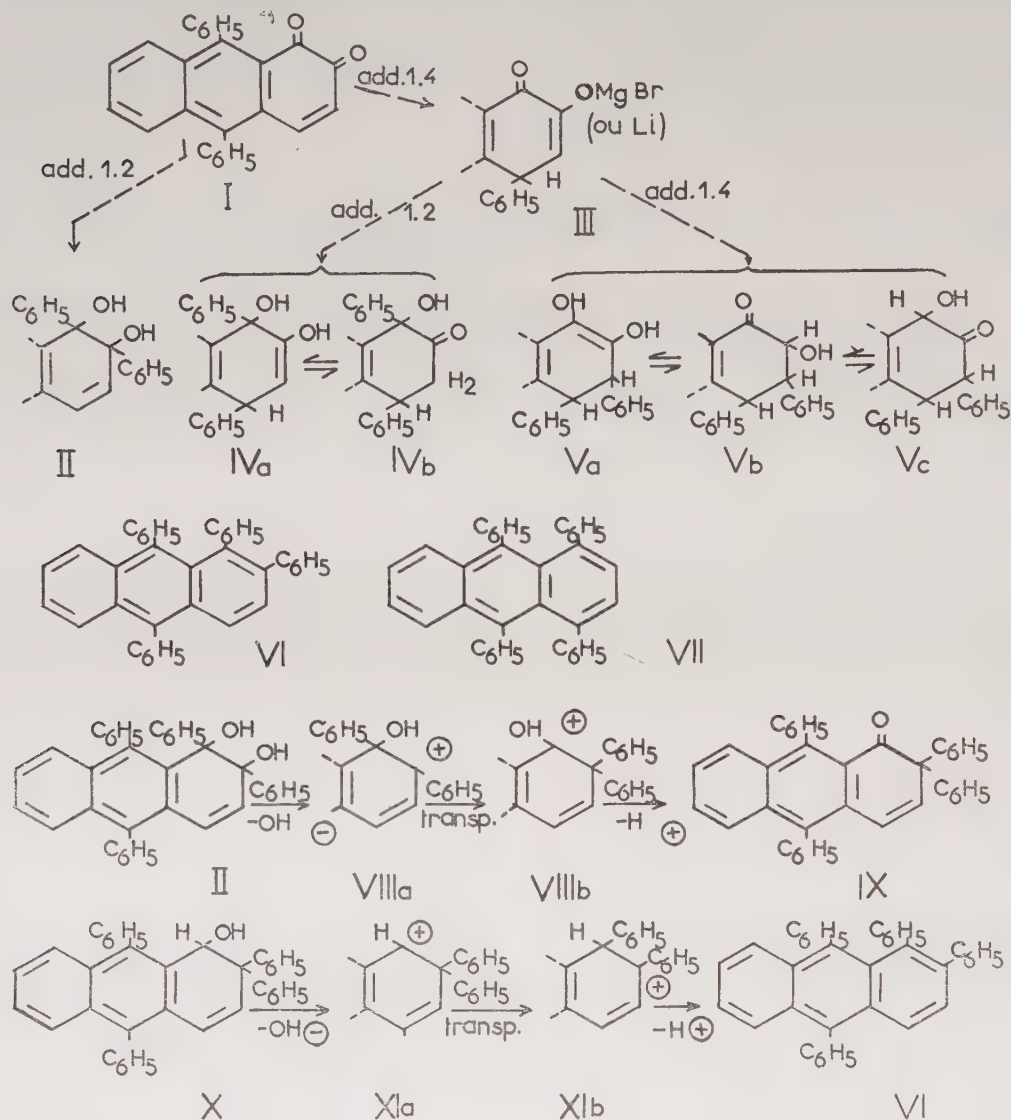
Le composé (IX) ainsi obtenu comporte un carbonyle, qui devrait normalement donner des dérivés caractéristiques, oxime ou dinitrophénylhydrazone : ceux-ci n'ont pas cependant pu être obtenus ; ce manque de réactivité du carbonyle ne doit pas trop surprendre, car une inertie du même genre a été observée dans certains cas, en particulier pour la diphényl-9,9 anthrone-10. Toutefois le carbonyle de la cétone (IX) peut réagir avec le phényllithium pour donner l'hydroxy-1 pentaphényl-1,2,2,9,10 dihydro-1,2 anthracène (XIII), comportant un hydrogène

mobile, et résistant à tous les essais de déshydratation par les acides; ces faits sont en accord avec la structure proposée.

Dans ces conditions, le produit de réduction alcaline de cette cétone (IX) serait l'hydroxy-1 tétraphényl-2,2,9,10 dihydro-1,2 anthracène (X). L'action des acides forts sur

par les trois réactions observées, déshydratation, réduction et deuxième déshydratation qu'au tétraphényl-1,4,9,10 anthracène (VII), déjà décrit (12), qui diffère de l'hydrocarbure effectivement obtenu.

Enfin, dans le troisième mécanisme proposé, les composés (V b) et (V c) pourraient, eux aussi, conduire finale-



ce dernier donnerait lieu à une déshydratation avec transposition rétropinacolique, se traduisant par le retour inverse en 1 de l'un des phényles géminés en 2 et formation du tétraphényl-1,2,9,10 anthracène (VI). Cette transposition s'expliquerait également par la formation d'un ion carbénium (XI a) qui se réarrangerait en XI b par migration d'un phényle puis donnerait VI par élimination d'un proton.

Signalons que ces deux transpositions, pinacolique et rétropinacolique ont été observées dans la série du phénanthrène : les dihydroxy-9,10 diaryl-9,10 dihydro-9,10 phénanthrènes se transforment sous l'action des acides forts en diaryl-9,9 phénanthrones-10 (10); ces dernières, après réduction, donnent des hydroxy-10 diaryl-9,9 dihydro-9,10 phénanthrènes, qui se déshydratent facilement sous l'action des acides en diaryl-9,10 phénanthrènes (11).

Le deuxième mécanisme énoncé ne saurait conduire

ment au tétraphényl-1,2,9,10 anthracène (VI) mais cette hypothèse a été écartée, car la présence d'une double liaison isolée a pu être caractérisée par la fixation d'une molécule de brome à froid sur le produit de phénylation de l'anthraquinone (I), donnant lieu à la formation d'un dibromure. Or, seul le quinol (II) possède une double liaison 3,4 susceptible de réagir par addition avec le brome, alors que (V b) et (V c) n'en possèdent pas. Ce dibromure est donc le dihydroxy-1,2 dibromo-3,4 tétraphényl-1,2,9,10 tétrahydro-1,2,3,4 anthracène (XII). La présence de cette double liaison réactive a pu encore être caractérisée, mais d'une façon moins nette, par la formation d'un précipité jaune avec l'acétate mercurique.

Les spectres d'absorption ultraviolette des produits obtenus justifient les structures proposées. En effet, les composés (II), (X) et (XIII), qui comportent tous trois une double liaison conjuguée avec le système résonnant

diphényl-1,4 naphthalénique, ont des spectres extrêmement voisins; la densité optique y varie relativement peu entre 2 200 et 3 200 Å (fig. 1).

départ de deux molécules d'acide acétique. Une telle fixation d'acétyle sur une double liaison observée par BERTRAM avec le camphène (14) pouvait justifier cette

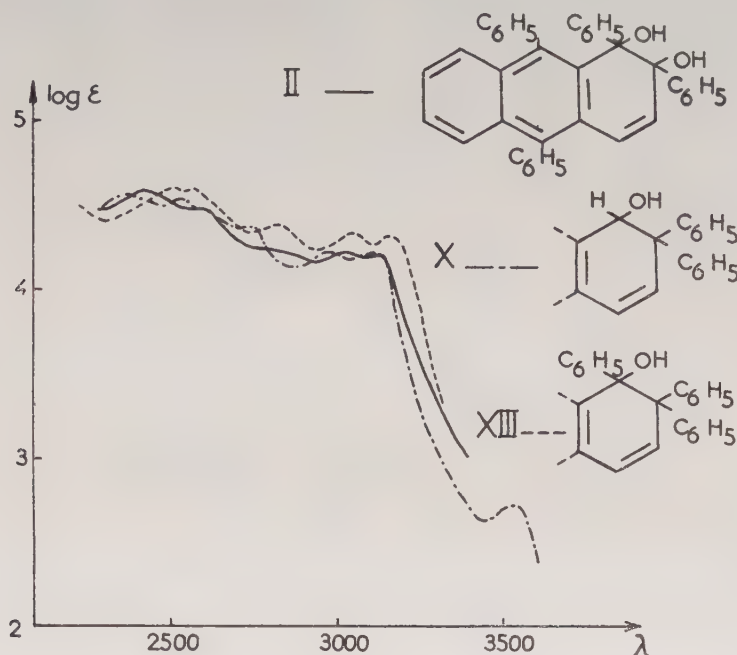


Fig. 1.

Maxima : II. 4,576 (2 460 Å) ; 4,236 (3 005 Å) ; 4,205 (3 115 Å).

Maxima : X. 4,585 (2 400 Å) ; 4,552 (2 530 Å) ; 4,485 (2 620 Å) ; 4,397 (2 750 Å) ; 4,254 (3 000 Å) ; 4,195 (3 115 Å) ; 2,748 (3 520 Å).

Maxima : XIII. 4,601 (2 525 Å) ; 4,597 (2 580 Å) ; 4,392 (2 830 Å) ; 4,330 (3 045 Å) ; 4,314 (3 170 Å).

D'autre part, la courbe d'absorption de la cétone (IX) a sensiblement la même allure que celle de l'aldéhyde diphényl-1,4 naphthoïque-2 (XIV), comportant un carbonyle conjugué avec le noyau diphénylnaphthalénique (13); toutefois le spectre de la cétone (IX) se trouve déplacé vers le visible, sans doute par suite de la conjugaison supplémentaire de la double liaison 3,4 (fig. 2). Le spectre de la diphényl-9,10 anthraquinone-1,2 (I) a été également indiqué : un effet bathochrome plus prononcé se remarque, comme le laissait prévoir la présence d'un deuxième carbonyle en conjugaison (fig. 2).

Une réaction inattendue est celle de l'anhydride acétique à 5 % d'acide sulfurique, soit sur le quinol (II), soit sur la cétone (IX) qui conduit dans les deux cas à un ester d'anthrol : la composition centésimale donnée par l'analyse élémentaire est celle d'un acétoxy-tétraphényl-anthracène. La courbe d'absorption ultraviolette est également d'allure anthracénique (fig. 3), et elle se trouve très voisine de celle du tétraphényl-1,2,9,10 anthracène (VI). L'acétoxy peut être saponifié facilement à froid, par la potasse dans l'éthylglycol, en un anthrol susceptible de copuler avec le chlorure de benzène-diazonium. Il diffère totalement de l'anthrol isomère, obtenu par la phénylation de la diphényl-9,10 anthraquinone-1,4, suivie d'une déshydratation, considéré comme étant l'hydroxy-4 tétraphényl-1,2,9,10 anthracène (XV b) (8), qui lui ne copule pas avec le chlorure de benzène diazonium. Ceci pourrait permettre de fixer en 3 les groupements acétoxy et hydroxyle des composés décrits plus haut, qui seraient respectivement l'acétoxy-3 et l'hydroxy-3 tétraphényl-1,2,9,10 anthracène (XVI a) et (XVI b). La formation de dérivé acétylé en 3 (XVI a) avait été primitivement attribuée à la fixation d'une molécule d'acide acétique sur la double liaison 3,4 du quinol (II), suivie de l'aromatisation de la molécule par

hypothèse. Il nous est difficile toutefois d'affirmer sans hésitation que l'hydroxyle et l'acétoxy sont effectivement en 3 car des doutes subsistent sur l'exactitude de la structure de l'anthrol décrit par A. ÉTIENNE et R. HEYMES, structure que nous nous proposons de confirmer ou d'infirmer plus tard.

Dans ces conditions la position de l'acétoxy et de l'hydroxyle des composés décrits plus haut pourrait être soit en 3, soit en 4.

Aussi un autre mécanisme se rapprochant de la transposition allylique, mécanisme qui expliquerait la formation de l'acétoxy-4 tétraphényl-1,2,9,10 anthracène (XV a) peut être envisagé. La première réaction intervenant serait la déshydratation déjà signalée du quinol II en cétone (IX a), qui, par sa forme mésomère (IX b), peut fixer l'ion acétylium Ac^+ ($\text{Ac} = \text{CH}_3\text{CO}$) de l'anhydride acétique pour donner XVII a. Il y aurait ensuite retour en 1 d'un des phényles géminés en 2, et par déplacement de la double liaison 3,4 en 2,3 la charge $\oplus$ apparaîtrait sur le carbone en 4 pour donner XVII b, qui fixerait alors l'ion acétoxy AcO^- pour fournir XVIII. La molécule se stabiliserait finalement par élimination de l'acétoxy en 1 et du proton en 4 pour donner XV a.

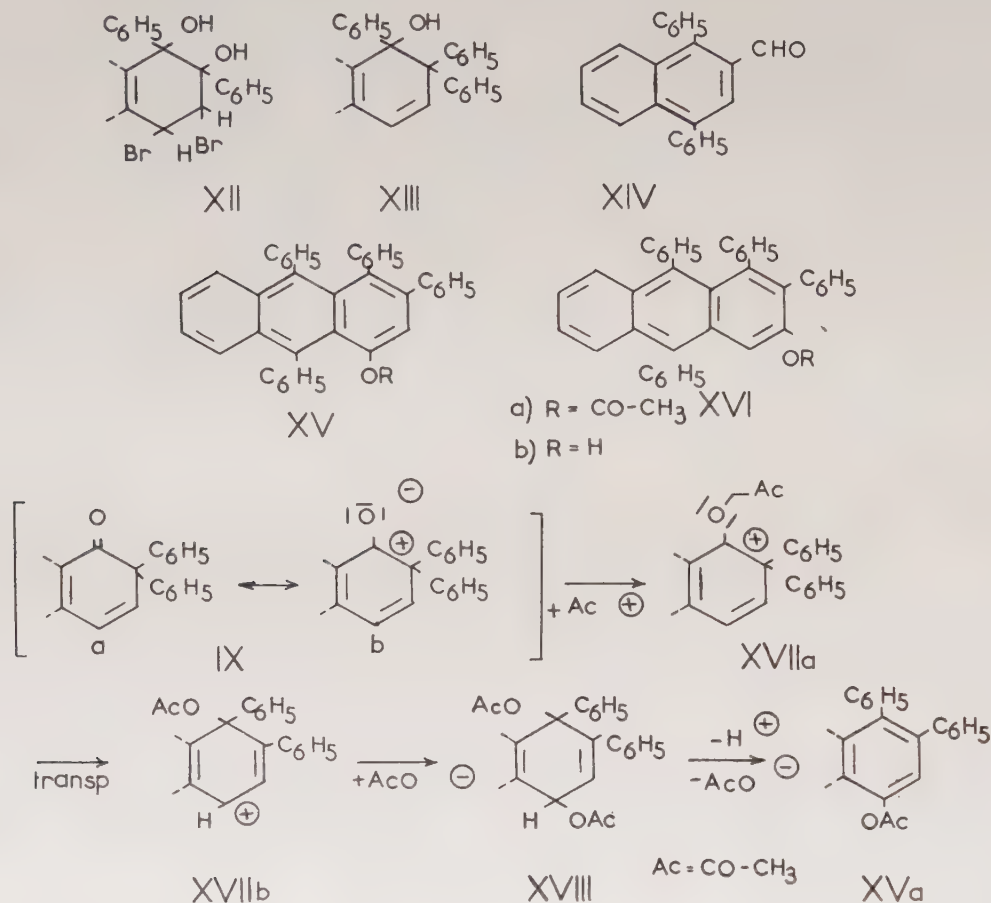
Photochimie : Les divers hydrocarbures anthracéniques préparés ont été étudiés au point de vue de la photooxydation et de l'union labile de l'oxygène au carbone.

L'acétoxy-4 (ou 3) tétraphényl-1,2,9,10 anthracène (XV a ou XVI a) et l'hydroxy-4 (ou 3) tétraphényl-1,2,9,10 anthracène (XV b ou XVI b) sont extrêmement sensibles à l'action de la lumière. Ainsi une irradiation très brève (5 à 10 mn) d'une solution diluée dans le sulfure de carbone suffit à provoquer une résinification totale, sans qu'aucun photooxyde

cristallisé ait pu être obtenu. Au contraire, l'irradiation d'une solution diluée de tétraphényl-1,2,9,10 anthracène (VI) dans le sulfure de carbone fournit un photooxyde cristallisé, qui se décompose à 180° en libérant 75 % de l'oxygène fixé. Ce résultat s'accorde avec les conclusions de Ch. DUFRAISSE et L. VELLUZ (15) déduites de l'étude

solubles dans le cyclohexane, peu solubles dans l'acide acétique et l'alcool.

Le même produit a été obtenu en utilisant dans les conditions indiquées ci-dessus, le phényllithium à la place du bromure de phénylmagnésium. Le rendement est de l'ordre de 20 %. Le produit obtenu fond à 221-222° et



du tétraphényl-1,4,9,10 anthracène, d'après lesquelles les phényles fixés sur les benzos de l'enchaînement anthracénique n'ont pas d'influence labilisante particulière vis-à-vis de l'oxygène des photooxydes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Dihydroxy-1,2 tétraphényl-1,2,9,10 dihydro-1,2 anthracène (II), C₂₈H₂₀O₂.

1° *Isomère* F_{inst} = 221-222°. — On prépare une solution de bromure de phénylmagnésium à partir de 2,5 g de magnésium, 10 cm³ (15 g) de bromobenzène et 60 cm³ d'éther anhydre. On sépare par décantation le magnésium inattaqué et refroidit la solution à 0°. On ajoute, par fractions de 0,05 g environ, 2 g de diphényl-9,10 anthraquinone-1,2 (I), puis abandonne la solution à la température ordinaire pendant 15 mn avant de faire l'hydrolyse sur glace en présence de 10 cm³ d'acide acétique. La couche étherée est évaporée à sec et le résidu recristallisé dans le cyclohexane. Quantité obtenue : 1 g (Rdt = 30 %). Prismes massifs incolores (cyclohexane) F_{inst} = 221-222°, solubles dans le benzène, l'éther et le chloroforme, moins

il n'y a pas de dépression du point de fusion du mélange avec un échantillon préparé comme plus haut.

Analyse :

Calculé :	C % 88,34	H % 5,46	H mob. 0,39
Trouvé :	88,0	5,6	0,31.

2° *Isomère* F_{inst} = 245°. — On utilise le même mode opératoire que ci-dessus, mais en laissant le magnésium inattaqué dans la solution d'organo-métallique. Avec 2 g de quinone (I) et les mêmes quantités de réactifs que ci-dessus, on obtient 1 à 1,2 g de produit. (Rdt = 30 à 35 %). Prismes incolores (benzène) F_{inst} = 245°. Mêmes solubilités que l'isomère F = 221-222°.

Le même produit a été obtenu en utilisant, dans les mêmes conditions, le phényllithium à la place du bromure de phénylmagnésium. On obtient avec un rendement de 15 % un produit fondant à 244-245°. Pas de dépression du point de fusion par mélange avec le produit obtenu par le bromure de phénylmagnésium.

Analyse :

Calculé :	C % 88,34	H % 5,46
Trouvé :	88,0	5,6.

Spectre U.-V. en solution alcoolique M. 10^{-4} déterminé au spectrophotomètre enregistreur « Cary ».

Le mélange des deux produits a un point de fusion intermédiaire entre celui des deux constituants 221° et 245° .

Dibromure : dihydroxy-1,2 dibromo-3,4 tétraphényl-1,2,9,10 tétrahydro-1,2,3,4 anthracène (XII) $C_{38}H_{28}O_2Br_2$. — On dissout 0,25 g de quinol F = 245° (II) dans 2 cm³ de

on verse sur glace et essore le précipité formé, qu'on recristallise dans l'acide acétique. Quantité obtenue : 0,4 g (Rdt = 80 %). F_{inst} = $199-200^{\circ}$.

2° Par action de l'acide acétique sulfurique sur le quinol (II)

On chauffe 1,3 g de quinol (II) au reflux dans 15 cm³ d'acide acétique contenant 0,2 cm³ d'acide sulfurique concentré, jusqu'à dissolution totale. La cétone cristallise par refroidissement. Quantité obtenue : 0,95 g (Rdt = 75 %)

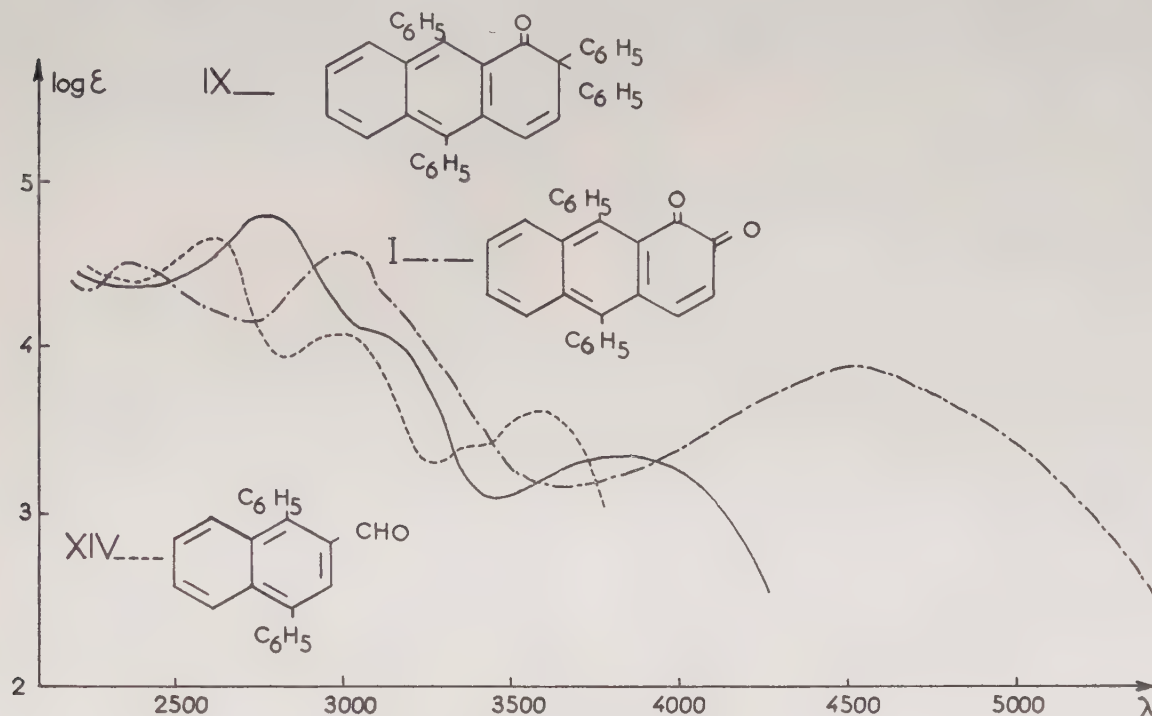


Fig. 2.

Maxima : IX. 4,750 (2 770 Å) ; 3,361 (3 805 Å).

Maxima : XIV. 4,642 (2 605 Å) ; 4,062 (2 935 Å) ; 3,555 (3 625 Å).

Maxima : I. 4,505 (2 370 Å) ; 4,580 (3 010 Å) ; 3,844 (4 525 Å).

chloroforme distillé. On verse peu à peu 1,2 cm³ d'une solution de brome à 2 % (en volume) dans le chloroforme (quantité théorique). Le brome introduit disparaît immédiatement. On chasse le chloroforme sous vide à la température ordinaire et reprend le résidu par l'éther. Il cristallise un produit incolore qu'on lave 3 fois à l'éther. Quantité obtenue : 0,13 g (Rdt = 50 %). Losanges incolores (éther) F_{inst} = 236° (décomp.), solubles dans le benzène et l'éther.

Le produit s'altère rapidement de sorte que l'analyse doit être exécutée immédiatement après la préparation du produit.

Analyse :

Calculé :	C % 67,46	H % 4,17	Br % 23,62
Trouvé :	66,9	4,4	23,5.

Céto-1 tétraphényl-2,2,9,10 dihydro-1,2 anthracène (IX), $C_{38}H_{26}O$.

1° Par action de l'oxychlorure de phosphore sur le quinol (II).

0,5 g de quinol (II) sont dissous à froid dans 5 cm³ d'oxychlorure de phosphore distillé. Au bout de 10 mn,

F_{inst} = $199-200^{\circ}$. Pas de dépression du point de fusion par mélange avec un échantillon du produit préparé ci-dessus. Prismes carrés jaune-pâle (acide acétique) F_{inst} = $199-200^{\circ}$, solubles dans le benzène, l'éther et l'acide acétique, peu solubles dans l'alcool.

Analyse :

Calculé :	C % 91,53	H % 5,25	H mob. 0
Trouvé :	91,4	5,3	0.

Spectre d'absorption U.-V. en solution alcoolique M. 10^{-4} déterminé au spectrophotomètre enregistreur « Cary ».

Hydroxy-1 tétraphényl-2,2,9,10 dihydro-1,2 anthracène (X), $C_{38}H_{28}O$.

0,4 g de cétone (IX) sont mis en suspension dans 30 cm³ d'éther anhydre. On verse 4 cm³ d'une solution d'hydrure de lithium et d'aluminium à 50 g/litre dans l'éther. On abandonne à l'abri de l'air pendant 1 h à la température ordinaire et tout le produit est alors passé en solution. On hydrolyse avec précautions par l'acide sulfurique dilué. Le carbinol (X) cristallise par évaporation de l'éther, après addition d'un peu d'éther de pétrole. Quantité obtenue :

0,23 g (Rdt = 60 %). Losanges incolores (éther-éther de pétrole), $F_{\text{inst}} = 196^\circ$, très solubles dans le benzène, le cyclohexane et l'éther, peu solubles dans l'alcool et l'éther de pétrole.

Analyse :

Calculé :	C %	91,46	H %	5,63	H mob.	0,20
Trouvé :		90,7		5,9		0,47.

Acétoxy-4 (ou 3) tétraphényl-1,2,9,10 anthracène ((XV a ou XVI a), $C_{40}H_{28}O_2$.

1° *Par action de l'anhydride acétique sur le quinol (II).*
On met en suspension 1 g de quinol (II) dans 20 cm³ d'anhydride acétique contenant 0,8 cm³ d'acide sulfurique concentré, puis on chauffe au bain-marie à 70°

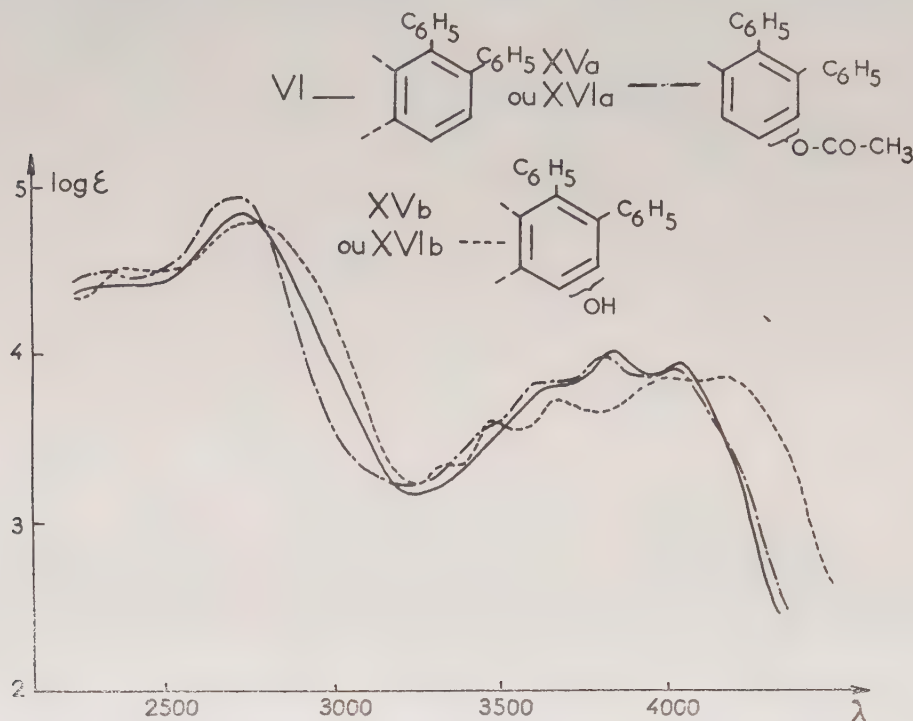


Fig. 3.

Maxima : VI. 4,442 (2320 Å) ; 4,872 (2720 Å) ; 3,810 (3815 Å) ; 3,990 (3815 Å) ; 3,946 (4030 Å).

Maxima : XV a ou XVI a. 4,521 (2320 Å) ; 4,978 (2700 Å) ; 3,890 (3620 Å) ; 4,045 (3800 Å) ; 4,008 (4000 Å).

Maxima : XV b ou XVI b. 4,540 (2410 Å) ; 4,805 (2750 Å) ; 3,336 (3310 Å) ; 3,616 (3470 Å) ; 3,758 (3660 Å) ; 3,885 (3990 Å) ; 3,885 (4190 Å).

Spectre d'absorption U.-V. en solution alcoolique $M. 10^{-4}$ déterminé au spectrophotomètre enregistreur « Cary ».

Hydroxy-1 pentaphényl-1,2,2,9,10 dihydro-1,2 anthracène (XIII), $C_{44}H_{32}O$.

Dans une solution de phényllithium préparée à partir de 0,25 g de lithium, 1,7 cm³ (2,5 g) de bromobenzène et 12 cm³ d'éther anhydre, décantée et refroidie à 0°, on projette peu à peu 0,35 g de cétone (IX). On abandonne 3 h à l'abri de l'air. Après hydrolyse sur glace, le précipité est recristallisé dans l'acide acétique. Quantité obtenue : 0,24 g (Rdt = 60 %). Le produit se solvate dans le benzène avec 1/2 molécule de solvant ($F_{\text{inst}} = 202^\circ$) et dans l'éther avec 1 molécule de solvant ($F_{\text{inst}} = 188^\circ$). Il cristallise sans solvant dans l'acide acétique. Losanges incolores (acide acétique) $F_{\text{inst}} = 246-247^\circ$.

Analyse :

Calculé :	C %	91,63	H %	5,59	H mob.	0,47
Trouvé :		91,2		5,6		0,18.

Spectre d'absorption U.-V. en solution alcoolique $M. 10^{-4}$ déterminé au spectrophotomètre enregistreur « Cary ».

pendant 5 mn en agitant. Le produit se dissout et la solution devient vert foncé. On hydrolyse par 500 cm³ d'eau froide, neutralise la solution à l'ammoniaque et extrait à l'éther. On recristallise le résidu dans l'acide acétique. Quantité obtenue : 0,6 g (Rdt = 60 %), $F_{\text{inst}} = 206^\circ$. Une deuxième recristallisation élève le point de fusion à 213°. Les conditions opératoires de température, durée de chauffage et concentration doivent être respectées, sinon, on obtient dans des conditions trop douces, une déshydratation en cétone (IX) et dans des conditions trop rudes une résinification qui abaisse considérablement le rendement.

2° *Par action de l'anhydride acétique sur la cétone (IX).*

En opérant à partir de la cétone (IX), dans les mêmes conditions que plus haut, on obtient avec un rendement de 50 % un produit fondant à 213°. Pas de dépression du point de fusion par mélange avec le produit préparé ci-dessus. Aiguilles jaune-vert (acide acétique), $F_{\text{inst}} = 213^\circ$, solubles dans le benzène, l'acide acétique, l'éthylglycol, moins solubles dans l'éther et le cyclohexane, très peu solubles dans l'alcool. Les solutions sont fluorescentes en vert.

Analyse :

Calculé :	C %	88,86	H %	5,22
Trouvé :		89,1		5,4.

Spectre d'absorption U.-V. en solution alcoolique M. 10⁻⁴ déterminé au spectrophotomètre enregistreur « Cary ».

Hydroxy-4 (ou 3) tétraphényl-1,2,9,10 anthracène (XV b ou XVI b), C₃₈H₂₆O.

0,6 g du dérivé acétoxylylé (XVI) sont agités dans 10 cm³ d'éthylglycol contenant 1 g de potasse. La solution se colore en orange au fur et à mesure de la dissolution du produit et il se dépose des hexagones bien formés. Au bout de 15 mn, on neutralise par 1,1 cm³ d'acide acétique, précipite par l'eau et cristallise dans l'acétate d'éthyle. Quantité obtenue : 0,3 g (Rdt = 50 %). Aiguilles jaune-vert (acétate d'éthyle), F_{inst} = 262-263°, solubles dans le benzène, l'acide acétique, l'acétate d'éthyle, le cyclohexane, très peu solubles dans l'alcool, très solubles dans la potasse alcoolique. Les solutions sont fluorescentes en vert.

Analyse :

Calculé : C % 91,53 H % 5,25
Trouvé : 91,9 5,4.

Tétraphényl-1,2,9,10 anthracène (VI), C₃₈H₂₆.

On chauffe au reflux 0,2 g du carbinol (X) dans 50 cm³ d'acide acétique contenant 0,1 cm³ d'acide sulfurique concentré. Le produit se dissout et l'hydrocarbure cristallise par refroidissement. Quantité obtenue : 0,19 g (Rdt = 98 %), F_{inst} = 222°. On recristallise dans le mélange benzène-acide acétique. Prismes jaune-vert pâle (acide acétique), F_{inst} = 226-227°, sublimables, solubles dans le benzène, peu solubles dans l'éther et l'acide acétique.

Analyse :

Calculé : C % 94,56 H % 5,43
Trouvé : 94,1 5,6

Spectre d'absorption U.-V. en solution alcoolique M. 10⁻⁴ déterminé au spectrophotomètre enregistreur « Cary ».

Le produit est identique à celui qui a été préparé par réduction du dihydroxy-9,10 tétraphényl-1,2,9,10 dihydro-9,10 anthracène de structure certaine.

Photooxyde : On a obtenu le photooxyde par irradiation de 2 h par beau temps (octobre) d'une solution sulfocarbonique au 1/1 000 de l'hydrocarbure (VI). Après évaporation du solvant, le résidu est recristallisé dans l'acétate d'éthyle. Hexagones incolores (acétate d'éthyle). F_{inst} = 235°. Il se décompose par chauffage à 180° sous pression réduite (0,01 mm) en libérant 75 % de l'oxygène fixé et 10 % de gaz carbonique. 60 % de l'hydrocarbure est récupéré dans un bon état de pureté : F_{inst} = 227°.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) A. FRANSSEN, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 1030.
- (2) L. I. SMITH et H. M. CRAWFORD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, 50, 869.
- (3) H. M. CRAWFORD et M. Mac DONALD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71, 2681.
- (4) H. M. CRAWFORD, M. LUMPHIN et M. Mac DONALD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, 4087.
- (5) L. I. SMITH et H. HOEHN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, 61, 2619.
- (6) H. M. CRAWFORD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, 61, 3310 ; *ibid.* 1941, 63, 1070.
- (7) H. M. CRAWFORD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, 1082.
- (8) A. ÉTIENNE et R. HEYMES, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 1038.
- (9) A. ÉTIENNE et J. WEILL-RAYNAL, *C. R.*, 1952, 235, 303.
- (10) W. E. BACHMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54, 1969.
- (11) W. E. BACHMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, 55, 3837.
- (12) Ch. WEISZMANN, E. BERGMANN et L. HASKELBERG, *J. Chem. Soc.*, 1939, 391.
- (13) A. ÉTIENNE, A. SPIRE et E. TOROMANOFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 751.
- (14) J. BERTRAM et H. WALBAUM, *J. prakt. Chem.* 1894, 49, 1.
- (15) Ch. DUFRAISSE et L. VELLUZ, *C. R.*, 1940, 211, 790.

CHAPITRE III

LE DIPHÉNYL-1,2 BUTADIÈNE-1,3
SYNTHÈSE DU TÉTRAPHÉNYL-1,2,9,10 ANTRACÈNE (*)

Dans le chapitre précédent, nous avons signalé avoir obtenu le tétraphényl-1,2,9,10 anthracène (VIII a) par une série de réactions assez complexes au sujet desquelles des hypothèses un peu hasardées avaient été faites. Il importait de réaliser la synthèse de cet hydrocarbure par une méthode ne permettant d'avoir aucun doute sur la constitution du produit obtenu. A cet effet, il était indiqué d'opérer par phénylation d'une méso-anthraquinone dans laquelle les phényles des cycles latéraux auraient été déjà en place, en l'espèce la diphenyl-1,2 anthraquinone-9,10 (VI a). En effet, les additions anormales d'organométalliques n'ayant jamais été constatées sur les méso-anthraquinones, l'action du bromure de phénylmagnésium ou du phényllithium devait donner un quinol (VII a) facilement réductible en tétraphényl-1,2,9,10 anthracène (VIII a).

Pour préparer cette anthraquinone, la méthode qui nous

a paru convenir le mieux consistait en la condensation diénique du diphenyl-1,2 butadiène-1,3 (III a) sur la naphthoquinone-1,4. Toutefois, le diphenyl-1,2 butadiène-1,3 n'était pas encore décrit; H. BURTON (2) avait déjà tenté de le préparer à partir de l'aldéhyde α-phényl-cinnamique (I), corps obtenu assez facilement par condensation du benzaldéhyde sur l'aldéhyde phénylacétique en présence de méthylate de sodium. En faisant réagir l'iodure de méthylmagnésium sur cet aldéhyde, l'auteur pensait obtenir le diphenyl-1,2 hydroxy-3 butène-1 (II a), lequel aurait du fournir, par déshydratation, le diphenyl-1,2 butadiène-1,3 (III a). Cependant BURTON indique qu'il n'a pu réaliser la première condensation, l'aldéhyde α-phényl-cinnamique restant inattaqué, mais que, par contre,

(*) Une partie des résultats de ce chapitre a été donnée dans une note à l'Académie des Sciences (1).

l'iodure d'éthylmagnésium lui a donné avec ce même aldéhyde, l'homologue supérieur, le diphenyl-1,2 hydroxy-3 pentène-1 (II *b*), qui se déshydrate par chauffage, en l'homologue du diphenyl-1,2 butadiène-1,3, le diphenyl-1,2 pentadiène-1,3 (III *b*).

Ce manque de réactivité de l'iodure de méthylmagnésium a paru inexplicable et l'étude de la réaction a été reprise en effectuant la préparation du réactif de GRIGNARD et sa condensation sur l'aldéhyde (I) en atmosphère d'azote, de manière à éviter toute oxydation par l'air au cours de la réaction de durée assez longue. Dans ces conditions, l'aldéhyde réagit complètement et il donne après hydrolyse, une huile incristallisable constituée en majeure partie par le carbinol (II *a*). En effet la distillation sous vide de cette huile en présence d'hydroquinone, dont les propriétés antioxygène et antipolymérisante sont bien connues, a fourni, par déshydratation du carbinol, le diphenyl-1,2 butadiène-1,3 (III *a*) à l'état cristallisé.

Ce butadiène donne très facilement les réactions d'addition diénique. Avec l'anhydride maléique, un des philodiènes les plus réactifs, il fournit, à la température ambiante, par simple contact en présence de très peu de chloroforme, l'anhydride diphenyl-3,4 tétrahydro-1,2,3,6 phtalique (IV). Cet adduct est stable et peut être sublimé sous vide à 150° sans décomposition. Il peut être déshydrogéné en l'anhydride diphenyl-3,4 phtalique (V *a*) par chauffage à 250°, à la pression ordinaire, en présence de la quantité théorique de soufre, le cours de la réaction étant suivi par le dégagement d'hydrogène sulfuré qui protège probablement le produit final d'une altération par l'air. En effet, les résultats obtenus par cette méthode sont bien meilleurs que ceux donnés par le chauffage en présence de litharge ou dans le nitrobenzène, méthodes souvent employées pour l'aromatisation des composés cycliques.

Avec la naphthoquinone-1,4, le butadiène (II *a*) ne réagit pas, ou très lentement à froid. Par contre, au reflux du nitrobenzène, il se condense, avec déshydrogénation simultanée de l'adduct en la diphenyl-1,2 anthraquinone-9,10 (VI *a*). Le dérivé d'addition formé doit être beaucoup moins altérable que celui fourni avec l'anhydride maléique car l'anthraquinone (VI *a*) se forme dans un bon état de pureté.

Le phényllithium réagit sur cette anthraquinone (VI *a*) pour donner le diquinol attendu (VII *a*), qui peut être

réduit par l'iodure de potassium dans l'acide acétique en tétraphényl-1,2,9,10 anthracène (VIII *a*).

D'autre part, le diphenyl-1,2 pentadiène 1,3 (III *b*) qui réagit sur l'anhydride maléique au reflux du nitrobenzène, ainsi que l'ont signalé E. BERGMANN, L. HASKELBERG et F. BERGMANN (3) pour donner l'anhydride diphenyl-3,4 méthyl-6 phtalique-1,2 (V *b*), fournit, dans des conditions analogues, avec la naphthoquinone-1,4, la méthyl-4 diphenyl-1,2 anthraquinone-9,10 (VI *b*), par addition diénique et déshydrogénation simultanée de l'adduct formé. Cette anthraquinone (VI *b*) peut être également phénylée par le phényllithium pour former le diquinol (VII *b*), qui est réduit par l'iodure de potassium au reflux de l'acide acétique en méthyl-4 tétraphényl-1,2,9,10 anthracène (VIII *b*).

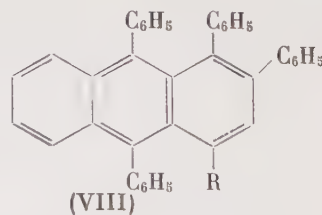
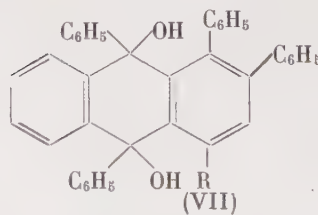
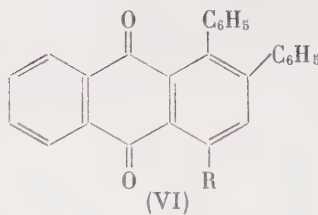
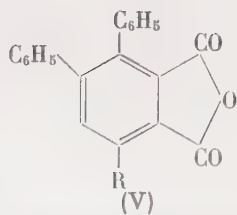
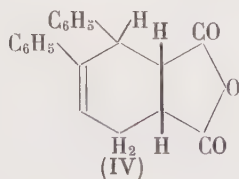
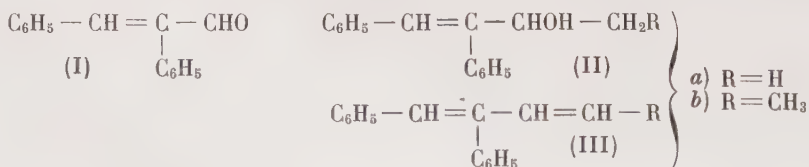
Cet hydrocarbure donne un photooxyde cristallisé qui se décompose à 155° en libérant 60 % de l'oxygène fixé. L'influence labilisante du groupement méthyle placé en position α sur l'enchaînement anthracénique, déjà signalée (4) dans les cas du méthyl-1 diphenyl-9,10 anthracène et du diméthyl-1,4 diphenyl-9,10 anthracène, se remarque également ici : elle se traduit par un abaissement assez net de la température de dissociation du photooxyde par rapport à celle des photooxydes du diphenyl-9,10 anthracène (5) et du tétraphényl-1,2,9,10 anthracène (1). Toutefois, le rendement en oxygène libéré est le même que pour les dérivés monométhylé-1 et diméthylé-1,4 du diphenyl-9,10 anthracène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Aldéhyde α -phényl-cinnamique ou diphenyl-2,3 propène-2 al-1 (I) $C_{15}H_{12}O$.

La technique de BURTON (2) a été utilisée, avec de légères modifications, pour tenir compte des indications de SCHORIGIN (6) dans la séparation des sous-produits : aldéhyde triphénylglutarique et triphénylvalérolactone.

A un mélange de 60 g de phénylacétaldéhyde et de 53 g de benzaldéhyde fraîchement distillés, on ajoute en refroidissant 20 cm³ de méthanol à 5 % de méthylate de sodium : il se développe une coloration rouge. On abandonne une nuit : un précipité cristallin se dépose. On neutralise la solution par l'acide acétique jusqu'à coloration



a) R = H b) R = CH₃

jaune. Le précipité d'aldéhyde triphénylglutarique est essoré et lavé abondamment à l'alcool et à l'éther. On réunit le filtrat et les liqueurs de lavage qu'on dilue d'éther et lave avec une solution de bicarbonate de sodium afin d'éliminer la triphénylvalérolactone. Après avoir chassé l'éther, l'huile résiduelle est distillée sous vide. On recueille la fraction $E_{14} = 190-200^\circ$ qui se solidifie par refroidissement et qu'on recrystallise dans l'alcool. Quantité obtenue : 22 g (Rdt = 25 %). Aiguilles incolores (alcool). $F_{\text{inst}} = 92^\circ$, $F_{\text{lit}}^{(2)} = 90-96^\circ$.

Diphényl-1,2 butadiène-1,3 (III a) $C_{16}H_{14}$.

BURTON n'a pas réussi à obtenir une réaction entre l'iode de méthylmagnésium et l'aldéhyde α -phénylcinnamique. Une réaction a cependant lieu si l'on opère de la manière suivante.

Dans une solution d'iodure de méthylmagnésium préparée, sous d'atmosphère d'azote, à partir de 1,4 g de magnésium, 3,8 cm³ (8,2 g) d'iodure de méthyle et 40 cm³ d'éther anhydre, on envoie 3 g d'aldéhyde α -phénylcinnamique dissous dans 20 cm³ de benzène anhydre. On chauffe au reflux pendant 10 h sous un léger courant d'azote. Au bout de ce temps, on hydrolyse rapidement sur glace en présence de 20 g de chlorure d'ammonium et de quelques cristaux d'hydroquinone. On décante la phase organique et l'agite avec 15 cm³ d'eau acidulée par l'acide sulfurique. Après évaporation du solvant, l'huile résiduelle est distillée en atmosphère d'azote sous pression réduite. On recueille la fraction $E_2 = 135-140^\circ$ qui se prend en masse par refroidissement dans la glace. On recrystallise dans l'alcool contenant quelques cristaux d'hydroquinone et on conserve le produit cristallisé en tube scellé sous vide. Quantité obtenue : 1,46 g (Rdt = 50 %). Prismes incolores (alcool). $F_{\text{inst}} = 45^\circ$ (bain d'eau). $E_2 = 138^\circ$.

Analyse :

Calculé :	C %	93,15	H %	6,85
Trouvé :		92,7		7,1

Anhydride diphényl-3,4 tétrahydro-1,2,3,6 phtalique-1,2 (IV) $C_{20}H_{16}O_3$.

On mélange 0,88 g de diphényl-1,2 butadiène-1,3 (III a) avec 0,43 g d'anhydride maléique en présence de 0,2 cm³ de chloroforme et abandonne le tout à la température ordinaire pendant 2 h. Les réactifs se fondent en une huile jaune qui cristallise par amorçage. On lave à l'éther et recrystallise dans un mélange benzène-cyclohexane. Quantité obtenue : 0,88 g (Rdt = 65 %). Prismes incolores (benzène), $F_{\text{inst}} = 154-155^\circ$.

Analyse :

Calculé :	C %	78,92	H %	5,29
Trouvé :		78,8		5,4

Anhydride diphényl-3,4 phtalique-1,2 (V a) $C_{20}H_{12}O_3$.

0,5 g d'anhydride diphényl-3,4 tétrahydro-1,2,3,6 phtalique-1,2 (IV) sont mélangés avec 0,1 g de fleur de soufre et chauffés à 235° . La masse fond, bouillonne et fournit un dégagement d'hydrogène sulfuré. Le résidu est repris par l'éther. Il précipite un produit grisâtre que l'on recrystallise dans le benzène. Quantité obtenue : 0,22 g (Rdt = 50 %). Losanges incolores (benzène), solubles dans le benzène, très peu solubles dans l'éther. $F_{\text{inst}} = 156-157^\circ$.

Analyse :

Calculé :	C %	79,98	H %	4,02
Trouvé :		80,0		4,2

Diphényl-1,2 anthraquinone-9,10 (VI a) $C_{26}H_{16}O_2$.

2 g de naphtoquinone-1,4 et 2,7 g de diphényl-1,2 butadiène-1,3 (III a) sont chauffés au reflux dans 10 cm³ de nitrobenzène, pendant 10 mn. La solution devient brun-foncé et l'anthraquinone cristallise par refroidissement. On lave les cristaux à l'éther. Quantité obtenue : 2 g de produit pur (Rdt = 45 %). Aiguilles jaunes (acide acétique), $F_{\text{inst}} = 232^\circ$, solubles dans le benzène et l'acide acétique, insolubles dans l'éther.

Analyse :

Calculé :	C %	86,64	H %	4,47
Trouvé :		86,6		4,5

Dihydroxy-9,10 tétraphényl-1,2,9,10 dihydro-9,10 anthracène (VII a) $C_{38}H_{28}O_2$.

Dans une solution de phényllithium, préparée à partir de 0,9 g de lithium, 6,1 cm³ (9 g) de bromobenzène et 45 cm³ d'éther anhydre, décantée et refroidie à 0° , on projette, par fractions de 0,05 g environ, 1,5 g de diphényl-1,2 anthraquinone-9,10 (VI a), puis on abandonne 2 h à la température ordinaire. Après hydrolyse sur glace, on sépare la couche étherée qu'on évapore à sec. Le résidu est recrystallisé dans le cyclohexane. Quantité obtenue : 1,85 g (Rdt = 85 %). Prismes incolores (cyclohexane), $F_{\text{inst}} = 172-173^\circ$, solubles dans le benzène, le cyclohexane et l'éther.

Analyse :

Calculé :	C %	88,34	H %	5,46
Trouvé :		88,1		5,8

Tétraphényl-1,2,9,10 anthracène (VIII a) $C_{38}H_{26}$.

On chauffe au reflux 1,8 g du quinol (VII a) avec 1,6 g d'iodure de potassium et 1,6 g d'hypophosphite de sodium dans 25 cm³ d'acide acétique. L'hydrocarbure cristallise par refroidissement. Quantité obtenue : 1,4 g (Rdt = 85 %), $F_{\text{inst}} = 227^\circ$.

Diphényl-1,2 pentadiène-1,3 (III b) $C_{17}H_{16}$.

Décrit par BURTON (3) et BERGMANN (8), ce produit a été préparé suivant la même technique que le diphényl-1,2 butadiène-1,3 à partir de 4 g d'aldéhyde α -phénylcinnamique (I) que l'on fait réagir avec une solution d'iodure d'éthylmagnésium préparée à partir de 1,5 g de magnésium et 5 cm³ d'iodure d'éthyle dans 30 cm³ d'éther anhydre. Quantité obtenue : 2,05 g (Rdt = 50 %). Huile jaune paille $E_{2,5} = 165^\circ$; $n_D = 1,6288$; $n_D^{\text{lit}} (7) = 1,6232$.

Méthyl-4 diphényl-1,2 anthraquinone-9,10 (VI b) $C_{27}H_{18}O_2$.

1,6 g de diphényl-1,2 pentadiène-1,3 (III b) et 1,15 g de naphtoquinone-1,4 sont chauffés au reflux dans 5 cm³ de nitrobenzène. L'anthraquinone (VI b) cristallise par refroidissement. Quantité obtenue : 1 g (Rdt = 45 %). Aiguilles jaunes (acide acétique). $F_{\text{inst}} = 214^\circ$.

Analyse :

Calculé :	C %	86,60	H %	4,84
Trouvé :		86,5		5,0

Dihydroxy-9,10 méthyl-4 tétraphényl-1,2,9,10 dihydro-9,10 anthracène (VII b) $C_{39}H_{30}O_2$.

Dans une solution de phényllithium préparée à partir de 0,6 g de lithium, 4 cm³ (6 g) de bromobenzène et 30 cm³ d'éther anhydre, décantée et refroidie à 0°, on projette, par fractions de 0,05 g environ, 0,9 g de méthyl-4 diphényl-1,2 anthraquinone-9,10 (VI b). On abandonne deux heures à l'abri de l'air à la température ordinaire. Après hydrolyse sur glace, on sépare la couche étherée qu'on évapore à sec. Le résidu est recristallisé dans le cyclohexane. Quantité obtenue : 0,65 g (Rdt = 55 %). Prismes incolores (cyclohexane), solubles dans le benzène, le cyclohexane et l'éther. $F_{inst} = 244-245^\circ$.

Analyse :

Calculé :	C %	88,27	H %	5,69
Trouvé :		88,4		5,7

Méthyl-4 tétraphényl-1,2,9,10 anthracène (VIII b)
 $C_{39}H_{28}$.

On chauffe au reflux 0,4 g de quinol (VII b) avec 0,4 g d'iodure de potassium et 0,4 g d'hypophosphite de sodium dans 10 cm³ d'acide acétique. L'hydrocarbure cristallise par refroidissement. Quantité obtenue : 0,3 g (Rdt = 80 %) Prismes jaune clair (acide acétique), $F_{inst} = 232^\circ$, so-

lubles dans le benzène, peu solubles dans l'acide acétique.

Analyse :

Calculé :	C %	94,31	H %	5,68
Trouvé :		94,1		5,8

Photooxyde : On a obtenu le photooxyde par une irradiation de 1 h 30 par beau temps (février) d'une solution sulfocarbonique au 1/1 000 de l'hydrocarbure (VIII b). Après évaporation du sulfure de carbone, le résidu est recristallisé dans l'éther.

Le photooxyde se décompose à 155° sous 0,01 mm de mercure en libérant 65 % de l'oxygène fixé et 6 % de gaz carbonique. 60 % de l'hydrocarbure sont récupérés dans un bon état de pureté. $F_{inst} = 231-232^\circ$.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) A. ETIENNE et J. WEILL-RAYNAL, *C. R.*, 1953, **236**, 389.
- (2) H. BURTON, *J. Chem. Soc.*, 1932, 748.
- (3) E. BERGMANN, L. HASKELBERG et F. BERGMANN, *J. Org. Chem.*, 1942, **7**, 303.
- (4) Ch. DUFRAISSE, M^{lle} M. T. MELLIER et G. RAGU, *C. R.*, 1944, **218**, 121.
- (5) Ch. DUFRAISSE et A. ETIENNE, *C. R.*, 1935, **201**, 280.
- (6) P. SCHORIGIN, W. ISSAGULJANZ et I. MATSCHINSKAJA, *Ber.*, 1933, **66**, 389.
- (7) F. BERGMANN et E. BERGMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1699.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Étude des radicaux libres.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 30 avril 1953,

Pour le Doyen de la Faculté des Sciences,

L'Assesseur,

ROBERT LÉVY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E.-L.) FRANCE (1954).
